2

# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

SIEBENTES HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie“**

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen. Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie. Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

***Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.***

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM. 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM. 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40. Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

**Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.**

Band 126 **Inhaltsverzeichnis** Heft 7

## Originalabhandlungen

Seite

**Epha, H.,** Ein Beitrag zur elektrolytischen Kupferbestimmung . . . . 241

**Fuchs, P.,** Das Einheitsverfahren der indirekten Analyse in der Praxis . 243

**Szabó, Z.** und **Soos, I.,** Beiträge zur Gasanalyse. III. Die Bestimmung von Äthylen . . . . . 246

**Schulek, E.** und **Rózsa, P.,** Beiträge zur quantitativen Bestimmung des $\alpha$-Tocopherols, des 2,3,5-Trimethyl-6-[3′-oxy-3′,7′,11′,15′-tetramethyl-hexadecyl]-p-benzochinons („Tocopherochinons“) und des Acetyl-$\alpha$-tocopherols, insbesondere des letzteren in öliger Lösung 253

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

**I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.**

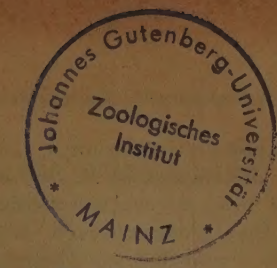
Temperaturmessung, Temperatureinstellung, Wärmemessung (H. Lindorf. H. Grüß. D. N. Craig. I. L. Mowschewitsch. I. G. Nagatkin. W. Trinks. H. Nielsen. F. T. Gucker, H. B. Pickard und R. W. Planck) [mit 2 Abbildungen] . . . . . 265

**II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.**

Stahl und Eisen (A. Ja. Burssuk. L. D. Rasskin, D. T. Miroschnitschenko und M. M. Bondarenko. P. Klinger und W. Koch. K. A. Hofmann. H. Geisow. N. A. Tananaeff und G. A. Pantschenko. T. P. Hoar und G. E. S. Eyles. A. Girard. S. M. Gutmann und R. W. Hochfeld. A. W. Kugel) 269

*Fortsetzung: III. Umschlagseite*

Z 4




# Ein Beitrag zur elektrolytischen Kupferbestimmung.

Von

**Helmut Epha.**

Mitteilung aus dem Institut für Wehrtechnische Werkstoffkunde der Technischen Hochschule Berlin.

[Eingegangen am 17. Mai 1943.]

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in Reinkupfer und Kupferlegierungen erfolgt im allgemeinen aus salpetersaurer Lösung. Durch die beim Lösen und während der Elektrolyse entstehende salpetrige Säure wird die vollständige Abscheidung des Kupfers erschwert, unter Umständen sogar verhindert. Die beim Auflösen der Legierung entstehende salpetrige Säure kann man durch Eindampfen oder weitgehendes Einengen entfernen, die Neubildung von salpetriger Säure während der Elektrolyse nur durch Arbeiten bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und kleiner Stromstärke vermeiden. Am einfachsten läßt sich die Zerstörung der salpetrigen Säure und mithin eine vollständige Cu-Abscheidung durch die Zugabe von ungefähr 0,5 *g* Harnstoff auf 100 *ccm* Elektrolytflüssigkeit erreichen. Die Cu-Werte fallen dann allerdings regelmäßig etwas zu hoch aus. So ergab sich z. B. bei der angegebenen Harnstoffkonzentration für ein Reinkupfer mit 99,73% Cu ein scheinbarer Cu-Gehalt von 100,3%.

Eigene Versuche haben nun ergeben, daß die salpetrige Säure durch einen kleinen Zusatz von Chlorsäure, die sich unter Bildung von Salzsäure und Salpetersäure umsetzt, unschädlich gemacht wird und daß auf diese Weise richtige Cu-Werte erhalten werden. Da Chlorsäure im Handel nicht analysenrein erhältlich ist, wurde mit Kaliumchlorat gearbeitet. Eine vollständige Cu-Abscheidung wurde bereits bei einem Zusatz von 0,1 *g* $KClO_3$/100 *ccm* Elektrolytflüssigkeit erzielt.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß jeweils 1 *g* Späne in 15, 25, 40 und 90 *ccm* $HNO_3$ (D 1,185) gelöst wurde; nach dem Verdünnen auf 140 *ccm* und dem Zusatz von Kaliumchlorat wurde bei Stromstärken von 1—5 Ampere unter Verwendung von Netzanode und Netzkathode unter Rühren elektrolysiert. Die Elektrolysendauer betrug für die kleinste Stromstärke etwa 3 Stdn. und für die größte Stromstärke (5 Ampere) 20 Min. Bei einer Stromstärke von 1 Ampere wurden sehr helle Niederschläge erhalten, deren Farbe man am besten als lachsrosa bezeichnen kann; bei höherer Stromstärke vertiefte sich die Farbe, ohne daß dadurch die Ergeb-

nisse beeinträchtigt wurden. Bei einer Erhöhung der $HNO_3$-Konzentration über das angegebene Maß hinaus genügt die angewendete Chloratmenge nicht mehr, um eine vollständige Cu-Abscheidung zu gewährleisten.

Die Chlorsäuremenge, desgleichen die Chlorwasserstoffmenge, die durch Umsetzung von Chlorsäure und salpetriger Säure entsteht, ist unter den angegebenen Bedingungen so klein, daß ein Angriff auf das Elektrodenmaterial nicht zu befürchten ist. Versuche haben jedenfalls gezeigt, daß die Elektroden unter diesen Verhältnissen auch bei sehr langer Beanspruchung keinen Gewichtsverlust erleiden. Schließlich sei noch erwähnt, daß bei der Elektrolyse unter Chloratzusatz immer ein deutlicher Ozongeruch wahrzunehmen ist.

Die Wirkung des Kaliumchlorats läßt sich durch einen einfachen Versuch veranschaulichen:

Wenn man 1 *g* Cu-Späne mit 20 *ccm* $HNO_3$ (D 1,185) und 10 *ccm* Wasser, eine zweite Probe mit 20 *ccm* $HNO_3$ (D 1,185) und 10 *ccm* 3%iger $KClO_3$-Lösung übergießt, so löst sich die erste Probe unter Entwicklung von nitrosen Gasen erwartungsgemäß schnell auf, während die zweite Probe nur sehr wenig angegriffen wird. Beispielsweise erfolgt die vollständige Auflösung in der reinen Salpetersäure in 2 Stdn., während die chlorathaltige Salpetersäure in der gleichen Zeit nur 3,7% der Späne gelöst hatte.

Die Verhinderung der Wiederauflösung des an der Elektrode abgeschiedenen Kupfers wirkt sich verständlicherweise in einer erheblichen Verbesserung der Stromausbeute aus. So lag die Stromausbeute unter den oben angegebenen Bedingungen bei einer Konzentration von 25 *ccm* $HNO_3$ (D 1,185) auf 140 *ccm* und einer Stromstärke von 1 Ampere bei einer Elektrolysierdauer von 20 Min. für den chlorsäurefreien Elektrolyten zwischen 63 und 76%, während sie für den chlorsäurehaltigen Elektrolyten auf über 99% anstieg.

Aus dem Gesagten läßt sich nachstehende Arbeitsvorschrift ableiten, die sich im praktischen Laboratoriumsbetrieb schon seit längerer Zeit bewährt hat.

1 *g* Späne wird in einem 250 *ccm*-Becherglas in 25 *ccm* Salpetersäure (D 1,185) unter Erwärmen gelöst. Zu der Lösung gibt man 0,15 *g* Kaliumchlorat in Form einer verdünnten Lösung und verdünnt auf ungefähr 150 *ccm*. Dann wird unter Verwendung von Netzanode und Netzkathode bei einer Stromstärke von mindestens 1 bis höchstens 5 Ampere elektrolysiert. Bei der Stromstärke von 1 Ampere beträgt die Elektrolysierdauer ungefähr 3 Stdn., bei einer Stromstärke von 5 Ampere 20 Min.

Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt bei dieser Arbeitsweise innerhalb der Wägefehler.

# Das Einheitsverfahren der indirekten Analyse in der Praxis.

Von

Dr. **Paul Fuchs**, Böhlitz-Ehrenberg/Leipzig.

[Eingegangen am 16. Juni 1943.]

Vor einiger Zeit wies ich in einer Abhandlung „Einheitliche Gestaltung indirekter Analysen nach typischen Grundformen“[1]) darauf hin, daß trotz weitester Verbreitung der indirekten Analyse in den verschiedensten Gebieten der angewandten Chemie die theoretische wie die praktische Behandlung der mannigfaltigen in Betracht kommenden Verfahren bisher durchaus unrationell und auch in sonstiger Beziehung unbefriedigend war. Anschließend wurden die Grundlagen für ein Einheitsverfahren zur Ausführung und Berechnung indirekter Analysen mitgeteilt, das diese Arbeitsweise wesentlich vereinfacht und übersichtlich gestaltet. Wie wenig man den betreffenden Fragen von allgemeiner praktischer Bedeutung aber auch heute noch gerecht wird und wie notwendig daher ihre weitere Klarstellung ist, zeigt als neues, besonders eindringliches Beispiel der theoretische Teil einer kürzlich erschienenen Arbeit von J. Hierneis[2]) „Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Alkylaminen“. Hier werden nicht nur in umständlichster Weise über besondere Hilfswerte wie „mittleres Molekulargewicht“, Molprozente, eine ausgedehnte Hilfstabelle u. a. indirekt-analytische Berechnungen und graphische Darstellungen durchgeführt, die sich bei Anwendung des oben erwähnten Einheitsverfahrens[1]) geradezu spielend und weit umfassender erledigen lassen, sondern es finden sich auch grundsätzlich unrichtige Angaben über indirekte Analyse dreikomponentiger Gemische im allgemeinen und über den vorliegenden Spezialfall selbst. Von diesen Einwänden abgesehen, ist jedoch der behandelte Fall der Alkylamingemische so instruktiv, daß er im Interesse rationeller und geradliniger Entwicklung der angewandten indirekten Analyse als Grundlage für weitere erläuternde Hinweise betreffend Gebrauch und praktische Leistungsfähigkeit des Einheitsverfahrens, herangezogen zu werden verdient. Bezüglich der Einzelheiten des analytischen Vorgehens selbst muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Hier ist nur nötig zu erwähnen, daß das Gemisch von Mono-, Di- und Trialkylamin in die Chlorhydrate übergeführt und in dieser Form gewogen wird. Außerdem wird eine Gesamtchlortitration mit 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung ausgeführt und das Monoalkylamin (in Übereinstimmung mit der im EV., Abschnitt D, 1, S. 516 aufgestellten Forderung,

[1]) Angew. Chem. **54**, 512 (1941); bei nachfolgenden Hinweisen im Text kurz „Einheitsverfahren“ (oder EV) genannt. — [2]) Chemie **56**, 136 (1943).

nur solche Komponenten indirekt zu analysieren, die nicht direkt zugänglich sind) für sich nach D. D. van Slyke[1]) bestimmt.

Nach dem Einheitsverfahren geht man nun zur Berechnung sehr einfach folgendermaßen vor:

1. Da die Monoalkylverbindung gesondert bestimmt wird, reduziert sich die indirekte Analyse und Berechnung auf die Summe der beiden übrigen Komponenten; da ferner ein reines Gemisch von diesen vorliegt, das maßanalytisch bestimmt wird, so ist das Berechnungsschema für die „indirekte einfache Maßanalyse" zweikomponentiger Gemische (EV., Abschnitt C, Ia 2, S. 514) anzuwenden, womit sich die gesuchten Prozentgehalte des ursprünglichen dreikomponentigen Gemisches, beispielsweise an Di- und Triäthylaminchlorhydrat, aus den zwei einfachen Gleichungen

$$\% \text{ Diäthylaminchlorhydrat} = (0{,}05376\,\text{N} - 3{,}908\,\text{g})\,\frac{100}{G} \quad \ldots (1)$$

$$\% \text{ Triäthylaminchlorhydrat} = (4{,}908\,\text{g} - 0{,}05376\,\text{N})\,\frac{100}{G} \quad \ldots (2)$$

ergeben. Diese Gleichungen liefern die Resultate unmittelbar aus den Analysendaten (N = *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung für Di- + Triäthylaminchlorhydrat, g = Gewicht dieser beiden Komponenten, G = Gesamtgewicht aller drei Chlorhydrate) ohne irgendwelche Zwischenrechnungen. Die Klammerausdrücke geben die absoluten Mengen der beiden Äthylaminverbindungen in Grammen an, der Faktor $\frac{100}{G}$ bewirkt ihre Umrechnung auf Prozente des ursprünglichen dreikomponentigen Chlorhydratgemisches. Im Beispiel von Hierneis liegen insgesamt vor

0,3687 *g* Äthylaminchlorhydratgemisch = 37,5 *ccm* 0,1n-$AgNO_3$-Lösung,

hiervon (gesondert bestimmt) 0,1630 *g* Monoäthylaminchlorhydrat = 20,0 *ccm* 0,1n-$AgNO_3$-Lösung;

demnach: g = 0,2057 *g*, N = 17,5 *ccm*

und G = 0,3687 *g*.

Eine so einfache Rechnung macht natürlich auch graphische Auswertung überflüssig, zumal wenn diese wie im vorliegenden Falle trotz größeren zeichnerischen und tabellarischen Aufwandes nur unnötige Zwischenwerte (Mol-%) liefert, die dann ihrerseits erst weiter in die gewünschten gewöhnlichen Prozente umzurechnen sind. Will man trotz

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 3170 (1910); vgl. diese Ztschrft. **52**, 254 (1913).

allem graphisch auswerten, so ist hier kein Gibbssches Dreieck (nebst Tabelle!) nötig, sondern, da es sich nur um zwei, durch die linearen Gleichungen (1) und (2) dargestellten Komponenten handelt, eine einzige Gerade im gewöhnlichen rechtwinkligen Koordinatensystem, wie hier nicht weiter ausgeführt zu werden braucht. Die Klammerausdrücke in den Gleichungen (1) und (2) kann man auch leicht so einrichten, daß sie an Stelle der Chlorhydrate direkt die Alkylamine selbst (in Grammen) angeben. Man hat dazu die bei N und g stehenden Zahlenfaktoren nur mit dem betr. Molekulargewichtsverhältnis $\frac{\text{Alkylamin}}{\text{Chlorhydrat}}$ zu multiplizieren. Entsprechend wäre auch für alle anderen etwa gewünschten Stoffe zu verfahren, z. B. Alkohol, Ammoniak usw.[1]).

2. J. Hierneis gibt des weiteren an (S. 137 links oben), daß die indirekte Analyse eines Systems von mehr als zwei Komponenten nicht unmittelbar durchführbar sei. Damit ist (abgesehen von einem früher erschienenen Referat) eine grundsätzlich unzutreffende Ansicht über das indirekte Verfahren auch in die deutsche Fachliteratur eingedrungen, die geeignet ist, beträchtliche Verwirrung anzurichten. Der Irrtum geht zurück auf E. Rinck[2]), der eine bei der indirekten Analyse dreikomponentiger Gemische mitunter auftretende Erscheinung in unzulässiger Weise einfach verallgemeinert hat; näheres siehe EV., S. 515/16; dort sind auch Wesen und Möglichkeiten der indirekten Analyse dreikomponentiger Gemische etwas ausführlicher behandelt worden[3]). Der erneute Hinweis auf die irrtümliche Ansicht von E. Rinck möge dazu beitragen, daß deren Weiterverbreitung im Schrifttum nunmehr verhindert wird.

3. Leicht mißverständlich ist die Angabe von J. Hierneis am Schluß, daß das von ihm beschriebene Analysenverfahren für Gemische von Alkylaminen, deren Alkylreste verschieden sind, z. B. Äthyl-Butylamin, nicht anwendbar sei. Hierzu ist zu bemerken, daß unter gewissen Voraussetzungen auch ein Gemisch z. B. von Mono- und Diäthylaminchlorhydrat + Tributylaminchlorhydrat (ebenso wie alle anderen, die einen Monoalkylanteil neben zwei anderen beliebigen Alkylaminanteilen enthalten) ohne weiteres auf genau die gleiche Weise analysiert werden kann. Die Berechnung nach Hierneis ist dann allerdings nicht möglich,wohl aber nach dem Einheitsverfahren. Darüber hinaus erlaubt dieses auch, beliebige dreikomponentige Alkylamingemische zu analysieren, selbst wenn sie keine Monoalkylamine enthalten. In solchen Fällen hat man eine dreifache indirekte Analyse auszuführen, d. h. außer dem Gesamtgewicht der drei Chlorhydrate und der Gesamtchlortitration noch die

[1]) Vgl. hierzu auch P. Fuchs, diese Ztschrft. **79**, 417, 423 (1930). — [2]) Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1465 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 35 (1933). — [3]) Siehe auch P. Fuchs, diese Ztschrft. **121**, 305, 334 (1941); **124**, 260, 268 (1942).

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs oder des Gesamtwasserstoffs durch Elementaranalyse vorzunehmen. Voraussetzung ist (wie bei allen indirekten Analysen) nur, daß sich die einzelnen, qualitativ bekannten Komponenten in ihrer prozentualen Zusammensetzung genügend unterscheiden. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß man dazu keine Spezialapparatur nach D. D. van Slyke[1]) oder D. Klein[2]) benötigt. Für eine dreifache indirekte Analyse müssen alle Bestimmungen mit besonderer Genauigkeit ausgeführt werden. Die Berechnung erfolgt nach dem Einheitsverfahren (S. 515), das sich daher als grundsätzlich überlegen erweist. Dem Wesen des Einheitsverfahrens entsprechend setzt man auch die Analysendaten der dritten Bestimmung, also die Auswagen an $CO_2$ oder $H_2O$, unmittelbar in die Berechnungsgleichungen ein, ohne sie erst auf irgendwelche Zwischenwerte, z. B. % C oder % H und dgl. umzurechnen. Es sei betont, daß eine Gesamtstickstoffbestimmung als drittes Analysendatum nicht zum Ziele führen würde, weil sich damit nicht die nötigen drei voneinander unabhängigen Bestimmungsgleichungen gewinnen ließen (N und Cl stehen in den fraglichen Verbindungen stets im konstanten Atomverhältnis 1:1 zueinander, so daß die N-Bestimmung für die Berechnung nichts anderes bedeuten würde als die Cl-Titration).

Herr Prof. Dr. A. Thiel (†), Marburg, teilte mir kurz vor seinem unerwartet frühen Tode mit, daß er die Absicht habe, das Einheitsverfahren in die „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" aufzunehmen. Es ist zu hoffen, daß die spätere Verwirklichung dieses Planes dem nicht mehr zu rechtfertigenden Zustande ein Ende macht, daß bei der indirekten Analyse unrationelle, meist nur für den betreffenden Einzelfall gangbare Wege beschritten werden, während die Grundlagen für ein einheitliches und wesentlich einfacheres Vorgehen in allen Einzelheiten geklärt sind.

---

# Beiträge zur Gasanalyse. III.

## Die Bestimmung von Äthylen.

Von

**Z. Szabó und I. Soos.**

[Eingegangen am 4. März 1943.]

### 1. Einleitung.

Die wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Äthylens beruhen alle auf Absorptionsvorgängen. Die öfters empfohlenen Absorptionslösungen sind: Rauchende Schwefelsäure, Bromwasser, Lösungen von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und eine saure Lösung von QuecksilberII-nitrat.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 3170 (1910). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **10**, 287 (1911).

Die rauchende Schwefelsäure mit etwa 20—25% freiem Schwefeltrioxyd absorbiert das Äthylen innerhalb 5—10 Min. Nach der Absorption sind die $SO_3$-Dämpfe durch KOH zu beseitigen[1]).

Das Bromwasser (hergestellt durch Sättigen von Wasser mit Brom, das man gegebenenfalls durch Einwirkung von Säure auf $KBrO_3$-KBr gewinnt) gibt mit den Olefinen Bromadditionsprodukte. H. Suida und Anna Wesely[2]), ferner F. P. Treadwell[3]) benutzen das Bromwasser zur Bestimmung des Äthylens in Gasmischungen und messen die Volumverminderung. F. Haber und H. Oechelhäuser[4]) titrieren das überschüssige Brom zurück. Das letzte Verfahren gibt nach unseren Versuchen keine zuverlässigen Resultate, da das substituierte Brom auch mitberechnet wird.

A. Piechota[5]) benutzt kalt gesättigte Kaliumdichromat-Schwefelsäurelösung, G. R. Schultze[6]) 3%ige Kaliumpermanganatlösung.

Eine 20%ige saure QuecksilberII-nitratlösung absorbiert Äthylen rasch und quantitativ, wie W. D. Treadwell und F. A. Tauber[7]) berichten.

Von A. Gautier[8]) wird die in Essigsäure gesättigte Lösung von Jodbrom, von W. Traube und R. Justh[9]) Chlorsulfonsäure, von G. Fester und G. Brude[10]) Vanadinsäure in Schwefelsäure vorgeschlagen. W. Gluud und G. Schneider[11]), ferner W. Lommel und R. Engelhardt[12]) fügen zur konz. Schwefelsäure Silbersulfat hinzu. H. Tropsch und W. J. Mattox[13]) aktivieren die konz. Schwefelsäure ebenfalls mit Silber- oder Nickelsulfat.

Das Ziel unserer Untersuchungen war, diejenige Methode auszusuchen, die die zuverlässigsten Resultate liefert, und festzustellen, ob und unter welchen Umständen das Druckverfahren verwendbar ist.

Das verwendete Gas wurde aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt. Um gebildeten Äther zu beseitigen, wurde das Gas durch Kochsalz-Eis-Kühlmischungen geleitet, nachher mit konz Schwefelsäure, 30%iger Lauge und Wasser gewaschen und über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Die Reinheit wurde durch Verbrennung bestimmt.

---

[1]) B. Lean und W. A. Bone, Journ. Chem. Soc. London **61**, 978 (1892). — [2]) Diese Ztschrft. **64**, 143 (1924). — [3]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl. (1923). — [4]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. **39**, 804 (1896); **43**, 1 (1900); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2700 (1896); vgl. diese Ztschrft. **44**, 229 (1905). — [5]) Chem. Ztg. **44**, 797 (1920). — [6]) Angew. Chem. **45**, 573 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 41 (1934). — [7]) Helv. chimica Acta **2**, 601, 606 (1919). — [8]) Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**, 297 (1915); vgl. diese Ztschrft. **57**, 546 (1918). — [9]) Brennstoffchemie **4**, 150 (1923). — [10]) Brennstoffchemie **5**, 53 (1924). — [11]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 254 (1924). — [12]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 848 (1924). — [13]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 404 (1934); vgl. diese Ztschrft. **102**, 430 (1935).

**2. Die Bestimmung des Äthylens mit saurer $Hg(NO_3)_2$-Lösung.**

Nach unseren Versuchen erwies sich die saure QuecksilberII-nitratlösung als besonders geeignet für die Bestimmung des Äthylens.

Im Volumverfahren haben wir mit der Lösung nach Treadwell und Tauber folgende Resultate erzielt.

Tabelle.

| Nr. | Verwendetes Äthylen *ccm* | Absorbiertes Äthylen *ccm* | % | Mittelwert % | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 41,70 | 38,30 | 91,84 | | |
| 2 | 35,60 | 32,60 | 91,57 | 91,62 | 91,50 |
| 3 | 37,20 | 34,00 | 91,40 | | |

Bei Anwendung des Druckverfahrens gibt die Lösung keine befriedigenden Resultate. Eine 40%ige Lösung gab ganz brauchbare Resultate.

Tabelle.

| Nr. | Verwendetes Äthylen *mm* | Absorbiertes Äthylen *mm* | % | Mittelwert % | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 65,25 | 62,25 | 95,40 | | |
| 2 | 76,50 | 72,50 | 94,76 | | |
| 3 | 48,25 | 45,50 | 94,30 | | |
| 4 | 47,25 | 45,00 | 95,24 | 94,89 | 95,28 |
| 5 | 111,25 | 105,00 | 94,38 | | |
| 6 | 109,50 | 104,00 | 94,98 | | |
| 7 | 53,25 | 50,50 | 94,83 | | |
| 8 | 52,50 | 50,00 | 95,24 | | |

Die zur Absorption nötige Zeit beträgt 20—25 Min. Ein Niederschlag entsteht nicht.

**3. Die Bestimmung des Äthylens durch Druckmessung nach der Addition von Brom.**

Für dieses Verfahren wurde folgende bekannte Reaktion verwendet:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2.$$

Die Reaktion spielte sich in einem Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel ab; das überschüssige Brom wurde mit Natronlauge abgefangen. Die Druckverminderung gab die Menge des Äthylens an. Die Tension

des entstehenden Äthylenbromids muß durch Korrektur ausgeschaltet werden.

Das Brom wurde aus einem $KBrO_3 + KBr$-Gemisch mit Schwefelsäure hergestellt.

Zusammensetzung des Gemisches:

| | |
|---|---|
| $KBrO_3$ | 28 *g* |
| KBr | 100 „ |
| $H_2O$ | auf 1000 *ccm* |

Die Ausführung der Methode ist folgende:

In den Kolben wird die entsprechende Menge des Bromat-Bromid-Gemisches eingemessen, dann abgesaugt und der Druck gemessen. Das zu analysierende Gas wird eingelassen und sein Druck beobachtet. Dann fügt man die nötige Schwefelsäure hinzu. Das Gemisch wird ½ Stde. lang auf eine Schüttelmaschine gestellt. Das überschüssige Brom wird durch konz. Natronlauge weggenommen. Da sich der Kolben bei der Neutralisation erwärmt, muß er in kaltes Wasser gestellt werden; nachdem sich seine Temperatur wieder mit der Zimmertemperatur ausgeglichen hat, wird die Druckverminderung gemessen. Es ist unerläßlich, daß man immer mit Bromüberschuß arbeitet, d. h. nach der Additionsreaktion muß noch gasförmiges Brom vorhanden sein.

Die Tension des entstehenden Äthylenbromids ist nach Landolt-Börnstein:

| | |
|---|---|
| + 10° C | 6,42 *mm* Hg |
| + 20° C | 10,57 *mm* Hg |
| + 30° C | 17,20 *mm* Hg |

## A. Versuche mit reinem Äthylen.

Das Resultat ist aus folgenden Tabellen ersichtlich.

| Nr. | Verwendetes Äthylen *mm**) | Absorbiertes Äthylen *mm**) | Temperatur ° C | Korrektur *mm* | % | Mittelwert % | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I | | | |
| 1 | 53,50 | 39,00 | 19,0 | 10,15 | 91,87 | | |
| 2 | 59,00 | 44,00 | „ | „ | 91,87 | | |
| 3 | 51,00 | 37,00 | „ | „ | 91,55 | | |
| 4 | 59,50 | 44,00 | „ | „ | 91,01 | 91,50 | 91,67 |
| 5 | 89,50 | 71,50 | 18,5 | 10,00 | 91,06 | | |
| 6 | 66,50 | 51,00 | „ | „ | 91,73 | | |
| 7 | 79,50 | 61,50 | 21,0 | 11,23 | 91,40 | | |

*) Manometerablesung.

| Nr. | Verwendetes Äthylen *mm**) | Absorbiertes Äthylen *mm**) | Temperatur ° C | Korrektur *mm* | % | Mittelwert % | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | II | | | |
| 1 | 64,50 | 49,50 | 21,0 | 11,23 | 94,15 | | |
| 2 | 39,50 | 26,00 | „ | „ | 94,25 | | |
| 3 | 78,00 | 62,50 | „ | „ | 94,52 | | |
| 4 | 62,00 | 47,50 | „ | „ | 94,72 | | |
| 5 | 60,50 | 46,00 | „ | „ | 94,59 | | |
| 6 | 55,00 | 41,00 | „ | „ | 94,83 | | |
| 7 | 61,00 | 46,00 | „ | „ | 93,77 | 94,13 | 93,94 |
| 8 | 70,50 | 54,50 | „ | „ | 93,23 | | |
| 9 | 91,00 | 74,00 | „ | „ | 93,66 | | |
| 10 | 72,50 | 56,00 | „ | „ | 93,42 | | |
| 11 | 74,50 | 59,00 | „ | „ | 94,27 | | |
| 12 | 53,50 | 39,00 | „ | „ | 93,89 | | |
| 13 | 70,00 | 54,00 | 22,0 | 11,89 | 94,12 | | |
| 14 | 64,50 | 49,00 | „ | „ | 94,12 | | |
| | | | | III | | | |
| 1 | 83,50 | 66,50 | 21,5 | 11,56 | 93,48 | | |
| 2 | 93,00 | 76,00 | „ | „ | 94,15 | | |
| 3 | 66,50 | 51,00 | 22,0 | 11,89 | 94,57 | | |
| 4 | 73,50 | 57,50 | „ | „ | 94,41 | | |
| 5 | 75,50 | 60,00 | „ | „ | 95,22 | | |
| 6 | 94,00 | 76,50 | 22,5 | 12,23 | 94,39 | | |
| 7 | 75.00 | 59,00 | 22,0 | 11,89 | 94,52 | 94,43 | 94,50 |
| 8 | 64,50 | 49,50 | „ | „ | 95,17 | | |
| 9 | 73,00 | 57,00 | „ | „ | 94,37 | | |
| 10 | 61,00 | 46,00 | „ | „ | 94,90 | | |
| 11 | 67,50 | 51,00 | 23,0 | 12,56 | 94,16 | | |
| 12 | 78,50 | 61,50 | „ | „ | 94,34 | | |
| 13 | 93,50 | 76,00 | „ | „ | 94,72 | | |
| 14 | 79,50 | 62,00 | „ | „ | 93,78 | | |

*) Manometerablesung.

Wie aus den Tabellen zu sehen ist, sind die Ergebnisse gut, der größte Fehler macht $\pm$ 0,5—1,0% aus.

## B. Versuche mit verdünntem Äthylen.

### *1. Verdünnung mit Luft und Sauerstoff.*

Die Additionsreaktion zwischen Äthylen und Brom ist in Gegenwart von Sauerstoff sehr unsicher, die Ergebnisse streuen sehr. Es hilft auch nichts, wenn die Reaktionsdauer verlängert wird. Die folgenden Tabellen

enthalten die in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff durchgeführten Versuche. Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff stören die Bestimmung nicht. Acetylen, das seinem ungesättigten Charakter entsprechend stark Brom addiert, macht die Bestimmung auf diese Weise unmöglich.

| Nr. | Verwendete Luft *mm* | Verwendetes Äthylen *mm* | Absorbiertes Äthylen *mm* | Temperatur ° C | Korrektur *mm* | % | Mittelwert | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I | | | | |
| 1 | 86,50 | 82,50 | 57,00 | 23,0 | 12,56 | 84,83 | | |
| 2 | 208,50 | 111,50 | 82,00 | „ | „ | 84,80 | | |
| 3 | 169,00 | 66,50 | 47,50 | „ | „ | 90,32 | | |
| 4 | 172,00 | 90,50 | 66,00 | „ | „ | 86,81 | — | 94,37 |
| 5 | 166,00 | 77,50 | 53,50 | „ | „ | 85,24 | | |
| 6 | 101,00 | 123,00 | 91,50 | „ | „ | 84,63 | | |
| 7 | 188,50 | 72,00 | 49,50 | „ | „ | 86,15 | | |
| 8 | 124,50 | 108,00 | 80,00 | „ | „ | 85,67 | | |

Schütteldauer: Nr. 1—4 = 1 Stde.
Nr. 5—8 = 2 Stdn.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | II | | | | |
| 1 | 161,50 | 44,50 | 26,00 | 21,0 | 11,23 | 83,66 | | |
| 2 | 194,00 | 85,50 | 62,50 | „ | „ | 86,23 | | |
| 3 | 119,50 | 91,50 | 67,00 | „ | „ | 85,50 | — | 95,96 |
| 4 | 103,50 | 101,00 | 78,00 | „ | „ | 88,60 | | |
| 5 | 49,50 | 91,00 | 64,00 | „ | „ | 83,03 | | |

Schütteldauer: Nr. 1 = 1 Stde.
Nr. 2—5 = ½ Stde.

*2. Verdünnung mit Erdgas.*

| Nr. | Verwendetes Methan *mm* | Verwendetes Äthylen *mm* | Absorbiertes Äthylen *mm* | Temperatur ° C | Korrektur *mm* | % | Mittelwert % | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 78,50 | 62,50 | 48,50 | 21,5 | 11,56 | 96,10 | | |
| 2 | 94,50 | 81,50 | 67,00 | „ | „ | 96,42 | | |
| 3 | 108,00 | 56,00 | 42,50 | „ | „ | 96,53 | | |
| 4 | 129,50 | 72,00 | 58,00 | „ | „ | 96,61 | 96,29 | 95,96 |
| 5 | 83,50 | 61,00 | 48,00 | „ | „ | 96,56 | | |
| 6 | 100,00 | 80,00 | 66,50 | „ | „ | 96,15 | | |
| 7 | 164,00 | 52,50 | 39,50 | „ | „ | 96,01 | | |
| 8 | 144,00 | 65,00 | 51,50 | „ | „ | 96,01 | | |

Johannes Gutenberg-Universität Zoologisches Institut MAINZ

*3. Verdünnung mit Kohlenoxyd.*

| Nr. | Verwendetes Kohlenoxyd *mm* | Verwendetes Äthylen *mm* | Absorbiertes Äthylen *mm* | Temperatur ° C | Korrektur *mm* | % | Mittelwert % | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 251,00 | 88,50 | 73,00 | 22,0 | 11,90 | 95,93 | | |
| 2 | 85,00 | 89,00 | 73,00 | „ | „ | 95,40 | | |
| 3 | 182,20 | 61,00 | 47,00 | 21,5 | 11,56 | 96,00 | | |
| 4 | 160,50 | 73,50 | 59,00 | „ | „ | 96,00 | 95,68 | 95,96 |
| 5 | 261,00 | 57,00 | 43,00 | „ | „ | 95,72 | | |
| 6 | 64,00 | 69,00 | 54,00 | 22,0 | 11,90 | 95,51 | | |
| 7 | 103,50 | 54,00 | 39,50 | „ | „ | 95,19 | | |

*4. Verdünnung mit Wasserstoff.*

| Nr. | Verwendeter Wasserstoff *mm* | Verwendetes Äthylen *mm* | Absorbiertes Äthylen *mm* | Temperatur ° C | Korrektur *mm* | % | Mittelwert % | Reinheit des Äthylens durch Verbrennung % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 79,50 | 59,00 | 45,50 | 21,0 | 11,23 | 96,14 | | |
| 2 | 102,00 | 57,00 | 43,50 | „ | „ | 95,96 | | |
| 3 | 91,00 | 66,00 | 52,00 | „ | „ | 95,80 | | |
| 4 | 141,75 | 67,50 | 57,75 | „ | „ | 96,27 | 96,02 | 95,96 |
| 5 | 178,50 | 79,50 | 65,00 | „ | „ | 95,89 | | |
| 6 | 150,50 | 77,25 | 63,25 | „ | „ | 96,41 | | |
| 7 | 173,50 | 52,50 | 39,00 | „ | „ | 95,68 | | |

*Kolozsvár (Ungarn), Institut für anorganische und analytische Chemie an der Universität.*

# Beiträge zur quantitativen Bestimmung des α-Tocopherols, des 2,3,5-Trimethyl-6-[3′-oxy-3′,7′,11′,15′-tetramethyl-hexadecyl]-p-benzochinons („Tocopherochinons") und des Acetyl-α-tocopherols, insbesondere des letzteren in öliger Lösung.

Von

**E. Schulek und P. Rózsa.**

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königl. Ungarischen Staatlichen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 13. März 1943.]

Die biologischen Versuche von H. M. Evans und Katharine Scott Bishop (1)*) haben zuerst das Vorhandensein eines Fertilitätsfaktors, des Vitamins E, einwandfrei bewiesen. Die Isolierung dieses Vitamins bzw. zweier aktiver Verbindungen in Form ihrer Allophanate gelang H. M. Evans, O. H. Emerson und Gladys A. Emerson (2). Diese Verbindungen wurden als α- bzw. β-Tocopherol bezeichnet. Später wurde auch ein γ-Tocopherol erkannt. Die Ermittlung der Konstitution des α-Tocopherols ist mit den Namen E. Fernholz (3), W. John (4), P. Karrer und Mitarbeiter (5), O. Isler u. a. m. verbunden. Die endgültige Aufklärung der Konstitution durch Synthese haben P. Karrer und Mitarbeiter (5) durchgeführt. Die chemischen Eigenschaften, so die Reduktionsfähigkeit des α-Tocopherols, sind besonders von P. Karrer und Mitarbeitern (6) erforscht und beschrieben worden. Auch die erste chemische Methode, die potentiometrische Bestimmung der Tocopherole mittels GoldIII-chlorids verdanken wir P. Karrer und seiner Schule (7). Nach Angaben von Karrer (8) läuft die Oxydation der Tocopherole glatt bis zu Chinon ab. Das chinoide Oxydationsprodukt des α-Tocopherols wird von ihm als 2,3,5-Trimethyl-6-[3′-oxy-3′,7′,11′,15′-tetramethylhexadecyl]-p-benzochinon angegeben, das von uns der Kürze wegen weiterhin als „Tocopherochinon" bezeichnet wird. Das Tocopherochinon besitzt die Bruttoformel $C_{29}H_{50}O_3$ im Gegensatz zu dem α-Tocopherol von der Formel $C_{29}H_{50}O_2$. Das dritte Sauerstoff-Atom des Chinonmoleküls ist in Form einer tertiären Hydroxylgruppe vorhanden.

Die Oxydation des α-Tocopherols kann auch mittels EisenIII-chlorids ausgeführt werden. Auf diese Tatsache gründeten A. Emmerie und Ch. Engel (9) ein colorimetrisches Verfahren zur Tocopherolbe-

*) Die Literaturzusammenstellung findet sich am Schluß des Abhandlung auf S. 265.

stimmung, in dem sie das gebildete EisenII-Ion in Form seines $\alpha, \alpha'$-Dipyridylkomplexes im Pulfrich-Photometer messen[1]).

Weitaus größere Spezifität weist das photometrische Verfahren von M. Furter und R. E. Meyer (10) auf. Kocht man eine alkoholische Lösung von Tocopherolen mit 65%iger Salpetersäure, so nimmt die Lösung bald eine intensiv rote Farbe an, deren Stärke dem Tocopherolgehalt proportional ist. Das rote Reaktionsprodukt erfüllt das Beersche Gesetz und läßt sich somit leicht photometrieren.

Nach einer privaten Mitteilung der Firma F. Hoffmann-La Roche u. Co. hat M. Furter im analytischen Laboratorium dieser Aktiengesellschaft ein neues, noch nicht publiziertes Verfahren ausgearbeitet, nach welchem die Tocopherole bei Zimmertemperatur mit CerIV-sulfatlösung in Gegenwart von Diphenylamin als Indikator titriert werden können. Näheres über das Verfahren wurde nicht mitgeteilt.

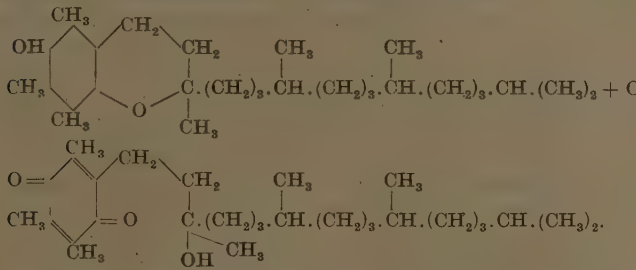
In unseren, seit etwa 3 Jahren in ausgedehntem Maße ausgeführten Versuchen über die Bestimmung der Hydrochinone und Chinone (11) haben wir uns auch mit der Bestimmung der Tocopherole und Tocopherochinone beschäftigt. Zuerst haben wir ein ferrocolorimetrisches Verfahren (12) angewendet, dessen Prinzip mit dem des Verfahrens von Emmerie und Engel (9) identisch ist. Allerdings wurde von uns Isopropylalkohol als Lösungsmittel anstatt des Äthylalkohols verwendet, da ersterer sich als viel widerstandsfähiger als der Äthylalkohol gegen die oxydative Wirkung des EisenIII-salzes bei 90° C gezeigt hat. Obwohl das Verfahren keine besonderen Vorteile besitzt, geben wir es der Vollständigkeit halber weiter unten in der Ausführungsform an, wie es sich in unseren zahlreichen Versuchen am besten bewährt hat.

Mit besonderem Interesse haben wir uns mit der cerimetrischen Bestimmung der Tocopherole beschäftigt, da wir mit dieser Methode besonders gute Erfahrungen bei der titrimetrischen Bestimmung von Benzochinon und Methylnaphthochinon bzw. deren Hydrochinonen gemacht haben (11). Das von uns entwickelte Verfahren ist ein Mikroverfahren. Die Herstellung bzw. Einstellung der Titrierflüssigkeit, einer 0,005 n-CerIV-sulfatlösung, wurde von uns bereits in einer früheren Arbeit (11) genau angegeben. Als Indikator benutzten wir eine 0,2%ige, mit stärkstem Alkohol bereitete p-Äthoxychrysoidinlösung (13). — Da die Tocopherole in Wasser unlöslich sind, mußte Alkohol, in Ausnahme-

[1]) Das Verfahren von P. Meunier und A. Vinet, Compt. rend. **211**, 611 (1940); vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. **23**, 217 (1941) (Oxydation mittels $K_3Fe(CN)_6$ in Gegenwart von $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung und Colorimetrieren der blauen Farbe) sowie die Methode von H. W. Meenen, Fette u. Seifen 48, 608 (1941) (Oxydation mittels $FeCl_3$, Fällen der Eisensalze mittels $NH_3$ oder alkoholischer Kalilauge, jodometrische Bestimmung des EisenIII-salzes nach Auflösen der Hydroxyde in Schwefelsäure) werden lediglich der Vollständigkeit halber erwähnt.

fällen auch Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff, als Lösungsmittel verwendet werden. Auf die Reinheit der Lösungsmittel wird ein besonderer Wert gelegt. Der Alkohol muß frisch vom Kaliumhydroxyd abdestilliert werden, da die Verunreinigungen leicht vom CerIV-sulfat in schwefelsaurer Lösung angegriffen werden, was eine Verzögerung des Endpunktes und einen erhöhten Indikatorfehler zur Folge hat.

Die beim cerimetrischen Titrieren in schwefelsaurer Lösung ablaufende Reaktion kann mit derselben Reaktionsgleichung, wie sie bei der potentiometrischen Bestimmung mittels GoldIII-chloridlösung nach P. Karrer (14) benutzt wird, ausgedrückt werden:



Das CerIV-sulfat wird dabei glatt und augenblicklich zu CerIII-sulfat reduziert. Allerdings ist es uns gelungen, das gebildete Tocopherochinon nach Ausschütteln mittels Chloroforms in alkoholischer Lösung mit ZinnII-chlorid in stärkster Salzsäure quantitativ zu reduzieren. Das so erhaltene Tocopherol konnte wieder cerimetrisch glatt erfaßt werden. Diese Versuche machen die Annahme wahrscheinlich, daß Tocopherol und Tocopherochinon im Organismus ein Redoxsystem darstellen, obwohl die biologische Aktivität des Tocopherochinons bestritten wird[1]).

[1]) Nach O. H. Emerson, Gladys A. Emerson und H. M. Evans, Journ. of Biol. Chem. **131**, 409 (1939) ist das Tocopherochinon in Rattenversuchen biologisch aktiv. P. Karrer und A. Geiger, Helv. Chimica Acta **23**, 455 (1940) stellten fest, daß das aus $\alpha$-Tocopherol mittels $AuCl_3$ und $FeCl_3$ hergestellte Tocopherochinon in Dosen von 25 *mg* sicher unwirksam ist. Nach C. Golumbic und H. A. Mattil, Journ. of Biol. Chem. **134**, 535 (1940), ist es möglich, daß die Oxydation des $\alpha$-Tocopherols in zwei Phasen abläuft, wobei die eine Phase reversibel ist. Diese Phase kann in biologischer Hinsicht von Wert sein. M. D. Wright und J. C. Drummond, Biochem. Journ. **34**, 32 (1940), halten das Vorhandensein eines Redoxsystems $\alpha$-Tocopherol-Tocopherochinon im Organismus für unmöglich, da das Tocopherochinon (erhalten durch Erwärmen des $\alpha$-Tocopherols mit $AgNO_3$) in ihren Versuchen sich als biologisch inaktiv erwiesen hat.

Bedenkt man nun, daß die Oxydation mittels der verschiedenen Oxydationsmittel auch irreversibel ablaufen kann, so darf die Frage des Vorhandenseins eines Redoxsystems im Organismus nicht als entschieden betrachtet werden.

Es ist recht interessant, daß das α-Tocopherol an der Luft eine Zersetzung erleidet. Seine Reduktionsfähigkeit verkleinert sich mit der Zeit. Das so entstandene Reaktionsprodukt kann aber mit ZinnII-chloridlösung nicht mehr in nennenswertem Maße reduziert werden; die Veränderung ist also irreversibel. Es soll uns bei dieser Gelegenheit erlaubt sein, an die bei dem 2-Methyl-1,4-naphthochinon von uns beobachtete Kondensation als an einen irreversiblen Vorgang zu erinnern (11).

Viel stabiler sind nach O. Isler (15) die Esterabkömmlinge des d,l-α-Tocopherols, besonders das Acetyl-d,l-α-Tocopherol, welches biologisch mindestens ebenso wirksam ist wie das unveresterte α-Tocopherol. Das Acetyl-d,l,-α-tocopherol läßt sich ebenfalls nach erfolgter Spaltung mittels alkoholischer Kalilauge cerimetrisch bestimmen. Zur Verseifung wurde von uns eine frisch bereitete äthylalkoholische, etwa 0,5 n-Kalilauge verwendet. Bis die cerimetrische Messung des reinen Esters normal verlief, stießen wir bei der Bestimmung des Acetyltocopherols in öliger Lösung auf erhebliche Schwierigkeiten. Im Falle der direkten Verseifung der öligen Lösung zeigten sich beim Titrieren Unterwerte bis zu etwa 33%. Wurde dagegen die ölige Lösung einer Reduktion mittels ZinnII-chlorids vor der Verseifung unterworfen, so bekamen wir theoretische Werte. Es lag der Gedanke nahe, daß für diese Erscheinung im natürlichen Öl stets vorhandene peroxyd- oder chinonartige Verbindungen verantwortlich sind, welche die irreversible Veränderung des Tocopherols im alkalischen Medium katalytisch beschleunigen. Allerdings fielen unsere diesbezüglichen Versuche mit Hydroperoxyd, p-Benzochinon bzw. Methylnaphthochinon negativ aus. Es ist jedoch eine dringende Notwendigkeit, die Anwesenheit von solchen katalytisch wirksamen Stoffen in natürlichen Ölen anzunehmen. Die Existenz von oxydierbaren und reduzierbaren (dem Schein nach hydrochinon- und chinonartigen) Verbindungen, die wahrscheinlich ein Redoxsystem in den natürlichen Ölen darstellen, wurde von uns an anderer Stelle (11) schon erwähnt. Zahlenmäßige Angaben folgen in einer anderen Arbeit. Bleiben wir nun bei dieser Annahme, so erscheint es als vorteilhaft, bei der Bereitung von Vitamin E-Konzentraten das Keimlingsöl vor dem Aufarbeiten (Verseifung) einer Reduktion zu unterwerfen.

## Beschreibung der Versuche.

### Ferrocolorimetrische Bestimmung des d,l-α-Tocopherols bzw. des Acetyl-α-tocopherols.

Reagenzien: Isopropylalkohol (von gepulvertem festen Kaliumhydroxyd frisch abdestilliert). Frisch bereitete isopropylalkoholische etwa 0,1 n-Kalilauge. EisenIII-alaun-Reagens (0,4 *g* krystallisiertes EisenIII-ammoniumsulfat und 4 *mg* krystallisiertes Kupfer-

sulfat werden in Gegenwart von 1 *ccm* 10%iger Schwefelsäure in destilliertem Wasser auf 200 *ccm* gelöst). 10%ige Salzsäure. 1%ige Citronensäurelösung. 20%ige Phosphorsäure. Alkoholische (96%) 1%ige α,α′-Dipyridyllösung. 20%ige Ammoniumacetatlösung, bereitet aus durch Destillation gereinigter Ammoniaklösung und Essigsäure (16).

Die genau gewogene Untersuchungssubstanz — etwa 200 bis 500 γ d,l-α-Tocopherol entsprechend — wird in einem Meßkolben von 100 *ccm* Inhalt in 2—5 *ccm* Isopropylalkohol aufgekocht, in einen Trockenschrank von 90° C gestellt und nach 5 Min. mit 1 *ccm* 10%iger Salzsäure und 5 *ccm* EisenIII-alaun-Reagens versetzt. Nach 10 Min. stellt man den Meßkolben ins Dunkle (am zweckmäßigsten in eine Perhydrolschachtel) und läßt ihn etwas abkühlen. Nach etwa 5 Min. versetzt man den Kolbeninhalt mit 3 *ccm* Phosphorsäure, 10 *ccm* 1%iger Citronensäurelösung, 0,4 *ccm* Dipyridylreagens, mit 10 *ccm* Ammoniumacetatlösung und 30 *ccm* Isopropylalkohol; das Reaktionsgemenge ergänzt man endlich mit destilliertem Wasser bis zur Marke. Es ist wichtig, daß die beschriebene Operation in der angegebenen Reihenfolge und möglichst vor Licht geschützt ausgeführt wird. Die photometrische Bestimmung des EisenII-Dipyridylkomplexes erfolgt im Pulfrich-Photometer unter Benutzung der 30 *mm*-Küvette und des Farbfilters S. 50. Da die Oxydation des Tocopherols durch EisenIII-salze auch im Sinne der eingangs angegebenen Reaktionsgleichung abläuft, sind 55,84 γ Eisen und 215,20 γ α-Tocopherol, bzw. 236,21 γ Acetyl-α-tocopherol äquivalente Mengen. Somit bedeutet die Extinktionszahl E = 0,100 88,3 γ α-Tocopherol bzw. 97,02 γ Acetyl-α-tocopherol in 100 *ccm* Lösung, wenn E = 0,100 unter denselben Bedingungen 22,936 γ Eisen (16) entspricht.

Wünscht man Acetyl-α-tocopherol ferrocolorimetrisch zu bestimmen, so muß die genau gewogene Untersuchungssubstanz in dem Meßkolben von 100 *ccm* Inhalt zuerst verseift werden. Man gibt also zu der isopropylalkoholischen Lösung 1 *ccm* isopropylalkoholische, etwa 0,1 n-Kalilauge und kocht das Reaktionsgemenge auf. Im übrigen verfährt man, wie oben beschrieben.

Mit dem soeben angegebenen ferrocolorimetrischen Verfahren haben wir mehrere Bestimmungen ausgeführt. Die mit einer Genauigkeit von ± 3% übereinstimmenden Ergebnisse sind in der Tabelle I (S. 258) zusammengestellt. — Beim Arbeiten mit Ölen oder öligen Lösungen muß soviel Isopropylalkohol zum Auffüllen bis zur Marke verwendet werden, daß man zu einer homogenen Lösung gelangt. In manchen Fällen wird es von Vorteil sein, mit einer Stammlösung zu arbeiten. Ebenso wird empfohlen, die Reagenzien in sogenannten Blindversuchen auf Reinheit zu prüfen.

Tabelle I.

Ferrocolorimetrische Bestimmung von Acetyl-α-tocopherol.

| Versuchs-Nummer | Untersuchte Substanz | Einwage auf 100 *ccm* $\gamma$ | Extinktion | | | Acetyl-α-tocopherol gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Mittel der Blindwerte | einzeln | Mittelwert*) | $\gamma$ | % der Einwage bzw. des Sollwertes |
| 1 | Acetyl-α-tocopherol. (Einwage aus einer Stammlösung.) | 100 | 0,0557 | 0,160<br>0,160<br>0,160<br>0,160<br>0,160 | 0,1043 | 101,1 | 101,1 |
| 2 | „ | 200 | 0,0557 | 0,265<br>0,260<br>0,270<br>0,260<br>0,260 | 0,2073 | 201,1 | 100,6 |
| 3 | „ | 400 | 0,0557 | 0,460<br>0,470<br>0,460<br>0,470<br>0,460 | 0,4083 | 396,1 | 99,0 |
| 4 | „ | 600 | 0,0557 | 0,655<br>0,655<br>0,660<br>0,655<br>0,655 | 0,6043 | 586,3 | 97,7 |
| 5 | Tabletten von 0,206 *g* mit einem Gehalt von 3 *mg* Acetyl-α-tocopherol je Tablette. (Das fein zerriebene Tablettenmaterial wurde mit Isopropylalkohol ausgezogen. Die Einwage erfolgte aus einer Stammlösung.) | 12,546 *mg*, entsprechend 182,7 $\gamma$ Wirkstoff | 0,0600 | 0,269 | 0,209 | 202,8 | 111,0†) |
| 6 | | 18,819 *mg*, entsprechend 274,1 $\gamma$ Wirkstoff | 0,0500 | 0,376 | 0,326 | 396,3 | 115,4†) |
| 7 | | 31,365 *mg*, entsprechend 456,8 $\gamma$ Wirkstoff | 0,0600 | 0,580 | 0,520 | 504,5 | 110,4†) |

*) Der Blindwert ist schon in Abzug gebracht.

†) Das Tablettenmaterial enthielt auch andere in Isopropylalkohol lösliche, reduzierende Stoffe.

### Cerimetrische Bestimmung des d,l-α-Tocopherols, des Acetyl-α-tocopherols und des Tocopherochinons.

Reagenzien: Äthylalkohol (96%ig, von festem Kaliumhydroxyd frisch abdestilliert). Alkoholische n- bzw. 0,5 n-Kalilauge (mit frisch abdestilliertem Alkohol frisch bereitet). Chloroform (chemisch reine Arzneibuchware). Tetrachlorkohlenstoff (die käufliche Ware wird mit wenig Brom vermengt in Sonnenlicht gestellt, bis das Brom nicht mehr verschwindet. Den Bromüberschuß entfernt man nun mittels saurer ArsenIII-Lösung und wäscht dann mit Wasser säurefrei. Der mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknete Tetrachlorkohlenstoff wird endlich abdestilliert). 10%ige salzsaure ZinnII-chloridlösung (10 *g* $SnCl_2 . 2 H_2O$, in stärkster Salzsäure auf 100 *ccm* gelöst). Kaliumhydrogencarbonat (gepulvert). Glaubersalz (wasserfrei). 10%ige Schwefelsäure. 0,005 n-CerIV-sulfatlösung [Bereitung und genaue Einstellung s. diese Ztschrft. **121**, 258 (1941)]. 0.2%ige p-Äthoxychrysoidinlösung (0,2 *g* salzsaures p-Äthoxychrysoidin in 100 *ccm* 96%igem Äthylalkohol gelöst).

d,l-α-Tocopherol. Die genau gewogene Untersuchungssubstanz — etwa 5 *mg* d,l-α-Tocopherol entsprechend — wird in etwa 30 *ccm* Äthylalkohol gelöst und die Lösung mit 15 *ccm* 10%iger Schwefelsäure versetzt. Die so vorbereitete Lösung titriert man nun in Gegenwart von 1 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung als Indikator mit einer 0,005 n-CerIV-sulfatlösung, bis die rötliche Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Der Indikatorfehler (etwa 0,10 *ccm* Titrierflüssigkeit) wird in Blindversuchen ermittelt und in Abzug gebracht. — 1 *ccm* 0,005 n-CerIV-sulfatlösung entspricht 1,0761 *mg* d,l-α-Tocopherol.

Die mit dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle II (S. 260) zusammengestellt.

Da das von uns untersuchte d,l-α-Tocopherol eine wesentlich geringere Prozentzahl als 100 aufwies, haben wir das Untersuchungsmaterial zuerst mit ZinnII-chlorid reduziert und dann die Titration nach der Entfernung des überschüssigen Reduktionsmittels ausgeführt. Wie die Versuche zeigen, erhöhte sich zwar die Prozentzahl, erreichte aber 100% noch immer nicht. Aus all diesen Erfahrungen kann gefolgert werden, daß das d,l-α-Tocopherol beim Lagern zuerst in einen leicht reduzierbaren Stoff (Tocopherochinon) übergeht, um sich dann später irreversibel weiter zu verändern.

Die Reduktion der Untersuchungssubstanz wurde wie folgt ausgeführt.

Die genau gewogene Untersuchungssubstanz — etwa 5 *mg* d,l-α-Tocopherol entsprechend — wird in einem Erlenmeyerkolben von 50 *ccm* Inhalt in genau 2 *ccm* Alkohol (96%ig) gelöst und mit 0,5 *ccm* ZinnII-chloridlösung versetzt. Nach etwa 5 Min. schüttelt man das Reaktions-

gemenge mit genau 20 *ccm* Chloroform durch und streut anteilweise etwa 2 *g* gepulvertes Kaliumhydrogencarbonat in den Kolben, um die Salzsäure zu neutralisieren und die Zinnsalze als basische Salze zur Ausscheidung zu bringen. Nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung trocknet man das Reaktionsgemenge durch Schütteln mit wasserfreiem Glaubersalz (etwa 6 *g*).

Tabelle II.

Cerimetrische Bestimmungen von d,l-*α*-Tocopherol.

| Versuchs-Nummer | Einwage an synthetischem d,l-α-Tocopherol *mg* | Verbrauchte 0,005 n-Cer IV-sulfat-Lösung *ccm* | Gefunden *mg* | Gefunden % der Einwage | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5,15 | 4,15 | 4,466 | 86,71 | *) Die Bestimmungen wurden nach erfolgter Reduktion durchgeführt. — Der Verbrauch an Titrierflüssigkeit wurde auf die ganze Einwage umgerechnet. |
| 2 | 5,15 | 4,14 | 4,455 | 86,50 | |
| 3 | 5,15 | 4,15 | 4,466 | 86,71 | |
| 4 | 5,15 | (2,00) 4,20*) | 4,520 | 87,76 | †) Dasselbe d,l-α-Tocopherol wurde nach 6 Monaten von neuem untersucht. — Die Bestimmungen erfolgten in öliger Lösung. Der Eigenverbrauch des Öles sowie der Indikatorfehler wurden schon in Abzug gebracht. |
| 5 | 5,15 | (2,00) 4,20*) | 4,520 | 87,76 | |
| 6 | 5,15 | (2,00) 4,20*) | 4,520 | 87,76 | |
| 7 | 2,14 | 1,17 | 1,259 | 58,83 | |
| 8 | 4,28 | 2,36 | 2,540 | 59,34 | |
| 9 | 4,28 | (1,30) 2,86*) | 3,078 | 71,91 | Versuchs-Nummern 7–10: Dasselbe d,l-α-Tocopherol wurde nach einem Jahr von neuem untersucht. |
| 10 | 4,28 | (1,30) 2,86*) | 3,078 | 71,91 | |
| 11 | 5,54 | 3,45†) | 3,713 | 67,01 | |

Beim Schütteln verschließt man den Kolben mit einem schon vorher eingepaßten Korkstopfen. — Man filtriert den Kolbeninhalt rasch durch einen kleinen trockenen Wattebausch in einen trockenen Kolben und pipettiert sofort aus dem Filtrat genau 10 *ccm* zu einer schon anfangs vorbereiteten Mischung von 30 *ccm* Äthylalkohol und 15 *ccm* 10%iger Schwefelsäure. Die Titration wird so ausgeführt wie oben beschrieben. Der in chloroformhaltigen Blindversuchen festgestellte Indikatorfehler wird in Abzug gebracht. Beim Ausrechnen der Resultate muß natürlich die verbrauchte Titrierflüssigkeit auf das gesamte Volumen des Chloroforms und Alkohols (22 *ccm*) umgerechnet werden.

Wünscht man das d,l-*α*-Tocopherol in öliger Lösung zu bestimmen, so löst man die genau gewogene ölige Substanz — etwa 2—5 *mg* Tocopherol entsprechend — in 10 *ccm* Chloroform und vermengt diese mit 30 *ccm* Alkohol und 15 *ccm* 10%iger Schwefelsäure. Man titriert, wie üblich, in Gegenwart von 1 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung als Indikator. Um den Gehalt an d,l-*α*-Tocopherol ausrechnen zu können, müssen Blindversuche mit reinem Öl, Chloroform und Alkohol ausgeführt werden. Der Eigenverbrauch an Titrierflüssigkeit mancher Öle ist nämlich erheblich.

Acetyl-α-tocopherol. Die Einwage soll etwa 5 *mg* α-Tocopherol entsprechen. Die in 6 *ccm* Alkohol gelöste Substanz wird in einem Kjeldahlkolben von 100 *ccm* Inhalt mit angeschliffenem Rückflußkühler mit 1—2 *ccm* alkoholischer 0.5 n-Kalilauge versetzt. Man gibt auch eine Glasperle in die Lösung, um Siedeverzug zu vermeiden. Man kocht den Kolbeninhalt 5—10 Min. lang, spült den Rückflußkühler zuerst mit 30 *ccm* 10%iger Schwefelsäure, dann mit 40 *ccm* Alkohol in den Kolben, kühlt den Inhalt ab und titriert in demselben Kolben mit 0,005 n-CerIV-sulfatlösung in Gegenwart von 1 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung als Indikator. Den Indikatorfehler bestimmt man in unter denselben Bedingungen ausgeführten Blindversuchen. — 1 *ccm* 0.005 n-CerIV-sulfatlösung entspricht 1.18105 *mg* Acetyl-α-tocopherol.

Hat man das Acetyl-α-tocopherol in Tabletten zu bestimmen, so bereitet man vorteilhaft einen Auszug mit Tetrachlorkohlenstoff[1]). Ein genau gewogener Anteil des fein zerriebenen Tablettenmaterials wird mit kleinen Anteilen Tetrachlorkohlenstoff — wenn nötig erwärmt — ausgezogen und der Auszug in einem Meßkolben von entsprechendem Inhalt bis zur Marke ergänzt. Die Lösung stellt man so ein, daß je 1 *ccm* etwa 1 *mg* Acetyl-α-tocopherol enthält. Genau gemessene 2 oder 5 *ccm*-Anteile dieser Stammlösung werden nun mit etwa 4 *ccm* frisch bereiteter alkoholischer n-Kalilauge in einem Kjeldahlkolben von 100 *ccm* Inhalt mit angeschliffenem Rückflußkühler versetzt und 2 Min. gekocht. Man gibt auch eine Glasperle in die Lösung, um einen Siedeverzug zu vermeiden. Im übrigen verfährt man, wie oben beschrieben. Ist die zu titrierende Lösung trübe, so wird entsprechend mehr Alkohol zum Verdünnen verwendet. Dieser Umstand muß natürlich auch in den Blindversuchen berücksichtigt werden.

Ist das Acetyl-α-tocopherol in öliger Lösung zu bestimmen, so ist eine vorherige Reduktion nötig, wie dies schon eingangs angedeutet worden ist.

Der genau gewogene Anteil (etwa 1—2 *ccm*) der öligen Lösung — etwa 5 *mg* Acetyl-α-tocopherol entsprechend — wird in einem Erlenmeyerkolben von 50 *ccm* Inhalt mit genau 2 *ccm* Alkohol und etwa 0,5—0,7 *ccm* ZinnII-chloridlösung 10 Min. lang geschüttelt. Nun versetzt man das Reaktionsgemenge mit genau 20 *ccm* $CCl_4$ und streut in kleinen Anteilen etwa 2 *g* gepulvertes Kaliumhydrogencarbonat in den Kolben. Nach dem Aufhören der $CO_2$-Entwicklung trocknet man die $CCl_4$-Lösung, indem man sie mit etwa 6 *g* wasserfreiem Glaubersalz durchschüttelt. Man verschließt den Kolben während des Schüttelns mit einem schon vorher angepaßten Korkstopfen.

[1]) Der Gebrauch von Tetrachlorkohlenstoff wird wegen der schweren Verseifbarkeit angeraten!

5 *ccm* betragende Anteile der durch einen trockenen Wattebausch filtrierten $CCl_4$-Lösung gelangen nun zur Verseifung bzw. zur Bestimmung. Man verfährt genau so, wie dies bei der Bestimmung des Acetyl-α-tocopherols in Tabletten schon angegeben wurde.

Ein weiterer 5 *ccm*-Anteil der reduzierten und filtrierten $CCl_4$-Lösung — aber nach Hinzugabe der alkoholischen Kalilauge ohne Erwärmen, also ohne Verseifung — wird zur Ausführung eines Blindversuches verwendet, um den Eigenverbrauch des Öles und den Indikatorfehler ermitteln zu können[1]).

Die mit den beschriebenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse haben wir in der Tabelle III zusammengestellt. Sie beweisen die Brauchbarkeit der empfohlenen Methoden.

Tabelle III.

Cerimetrische Bestimmungen von Acetyl-α-tocopherol.

| Versuchs-Nummer | Untersuchte Substanz | Einwage *mg* | Verbrauchte 0,005n-Cer IV-sulfat-Lösung *ccm* *) | Acetyl-α-tocopherol gefunden *mg* | Acetyl-α-tocopherol gefunden % der Einwage bzw. des Sollwertes | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Acetyl-α-tocopherol. (Alkoholische Stammlösung.) | 3,645 | 3,05 | 3,602 | 98,83 | *) Der Titrierfehler wurde schon in Abzug gebracht. |
| 2 | | 3,645 | 3,05 | 3,602 | 98,83 | |
| 3 | | 3,645 | 3,05 | 3,602 | 98,83 | |
| 4 | | 3,645 | 3,04 | 3,591 | 98,51 | Versuchs-Nummer 11, 12: Die ölige Lösung wurde zuerst reduziert. |
| 5 | | 7,290 | 6,04 | 7,134 | 97,86 | |
| 6 | | 7,290 | 6,04 | 7,134 | 97,86 | |
| 7 | | 7,290 | 6,03 | 7,122 | 97,70 | |
| 8 | Tabletten zu 0,206 *g* mit einem Gehalt von je 3 *mg* Acetyl-α-tocopherol. — Stammlösung mit $CCl_4$ bereitet. | 61,712 *mg* entsprechend 0,899 *mg* Wirkstoff | 0,78 | 0,921 | 102,5 | Versuchs-Nummer 13, 14: Die Bestimmung wurde ohne Reduktion ausgeführt. |
| 9 | | | 0,78 | 0,921 | 102,5 | |
| 10 | | | 0,75 | 0,886 | 98,54 | †) Der Verbrauch an Titrierflüssigkeit wurde auf die ganze Einwage umgerechnet. |
| 11 | Acetyl-α-tocopherol. Lösung in Olivenöl. | 5,06 *mg* Wirkstoff in 1 *ccm* Öl | (0,93) 4,278†) | 5,053 | 99,86 | |
| 12 | | „ | (0,94) 4,324†) | 5,107 | 100,9 | |
| 13 | | „ | (0,62) 2,852†) | 3,369 | 66,57 | |
| 14 | | „ | (0,69) 3,174†) | 3,749 | 74,09 | |

Wir haben nun versucht, den Tocopherolgehalt der aus Weizenkeimlingsöl bereiteten Konzentrate von Vitamin E mit den von uns entwickelten Verfahren zu bestimmen. Es wurden aus den Ölen mit

[1]) Wie eigene Versuche beweisen, bleibt der Indikatorfehler derselbe, unabhängig davon, ob das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Öl mit der alkoholischen Kalilauge die vorgeschriebene Zeit hindurch erwärmt worden ist oder nicht.

frisch abdestilliertem Alkohol Stammlösungen (1:25) bereitet. 1 *ccm*-Anteile der nötigenfalls filtrierten Lösung gelangten nun teils direkt, teils nach vorheriger Reduktion im Sinne des Gesagten zur Bestimmung. Von der vorherigen partiellen Verseifung der Öle wurde diesmal Abstand genommen, da bei der Herstellung der Konzentrate eine Verseifung schon vorgenommen wurde. Unsere Ergebnisse finden sich in der Tabelle IV. Es ist recht interessant, daß einige Präparate nach der Reduktion einen viel höheren Prozentgehalt an Vitamin E aufgewiesen haben als nach der direkten Bestimmung.

Tabelle IV.

Gehaltsbestimmung einiger Konzentrate von Vitamin E aus Keimlingsölen.

| Versuchs-Nummer | Untersuchte Substanz | Einwage*) *mg* | Verbrauchte 0,005 n-CerIV-sulfat-Lösung direkt titriert *ccm* | Verbrauchte 0,005 n-CerIV-sulfat-Lösung nach erfolgter Reduktion titriert *ccm* | Der CerIV-sulfat-Verbrauch als α-Tocopherol berechnet direkt titriert % | Der CerIV-sulfat-Verbrauch als α-Tocopherol berechnet nach erfolgter Reduktion titriert % | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Konzentrat von Vitamin E „Ok" I | 68,664 | 0,45 †) | (0,30) 0,630§) | 0,705 | 0,987 | |
| 2 | Konzentrat von Vitamin E „Ok" II | 20,024 | 0,30 †) | (0,18) 0,378§) | 1,612 | 2,031 | |
| 3 | Konzentrat von Vitamin E „Ok" III | 18,168 | 0,50 †) | (0,22) 0,462§) | 2,962 | 2,736 | |
| 4 | Konzentrat von Vitamin E „Ch" I | 19,316 | 0,30 †) | (0,20) 0,420§) | 1,671 | 2,341 | |
| 5 | Konzentrat von Vitamin E „Ch" II | 19,752 | 0,25 †) | (0,21) 0,441§) | 1,362 | 2,403 | |
| 6 | Konzentrat von Vitamin E „Ch" III | 20,644 | 0,45 †) | (0,20) 0,420§) | 2,346 | 2,192 | |

*) Alkoholische Stammlösung (etwa 1:25).
†) Der Titrierfehler wurde schon in Abzug gebracht.
§) Der Verbrauch an Titrierflüssigkeit wurde auf die ganze Einwage umgerechnet.

Die Konzentrate von Vitamin E „Ok" III und „Ch" III (Versuchs-Nummern 3 und 6) weisen bei der direkten und nach einer vorherigen Reduktion ausgeführten Titrierung denselben Reduktionswert auf. Die bestehenden kleinen Unterschiede erreichen kaum die Grenze der Versuchsfehler.

Zum Schluß geben wir noch an, wie die Oxydation des durch Verseifung des Acetyl-α-tocopherols erhaltenen d,l-α-Tocopherols und die Reduktion des Oxydationsproduktes: des α-Tocopherochinons, dann die abermalige Oxydation des Reduktionsproduktes des d,l-α-Tocopherols von uns durchgeführt worden ist.

Die genau gewogene Untersuchungssubstanz — etwa 5 *mg* Acetyl-α-tocopherol, in 1 *ccm* Alkohol gelöst — wurde in einem 100 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 5 *ccm* Alkohol, dann mit 1 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Kalilauge 10 Min. lang lebhaft gekocht (Glasperle!). Nach Ausspülen des Rückflußkühlers mit 5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure wurde die abgekühlte Lösung in Gegenwart von 1 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung mit 0,05 n-CerIV-sulfatlösung austitriert. Die austitrierte Lösung wurde nun 5mal mit je 5 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen wurden durch einen mit wenig wasserfreiem Glaubersalz beschickten Wattebausch trocken filtriert. Die Chloroformlösung wurde nun auf dem Wasserbad behutsam eingedunstet, der Rückstand mit 1 *ccm* Alkohol aufgenommen und hierauf mit 0,5 *ccm* ZinnII-chloridlösung reduziert. Das reduzierte Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Chloroform, Kaliumhydrogencarbonat, Glaubersalz in der beschriebenen Weise behandelt. 10 *ccm* Chloroformlösung wurden endlich nach dem angegebenen Verfahren mit 0,005 n-CerIV-sulfatlösung titriert. Die Resultate (Tabelle V) zeigen, daß die so erhaltenen Werte mit dem theoretischen recht gut übereinstimmen[1]).

Tabelle V.

Quantitative Oxydations- bzw. Reduktionsversuche mit verseiftem Acetyl-α-tocopherol.

| Versuchs-Nummer | Acetyl-α-tocopherol-Einwage *mg* | Verbrauchte 0,05 n-CerIV-sulfat-Lösg. nach der Verseifung *ccm* | Verbrauchte 0,005 n-CerIV-sulfat-Lösung nach erfolgter Reduktion des Tocopherochinons *ccm* | Acetyl-α-tocopherol gefunden: titriert nach der Verseifung *mg* | titriert nach der Verseifung % der Einwage | titriert nach Verseifung, Oxydation und Reduktion *mg* | titriert nach Verseifung, Oxydation und Reduktion % der Einwage | Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,81 | 0,40 | (1,87) 3,927*) | 4,724 | 98,20 | 4,638 | 96,43 | Die Ausschüttelung erfolgte gleich nach der Oxydation. |
| 2 | 4,81 | 0,40 | (1,87) 3,927*) | 4,724 | 98,20 | 4,638 | 96,43 | |
| 3 | 4,81 | in Überschuß (1 *ccm*) | (1,86) 3,906*) | — | — | 4,613 | 95,91 | Die Ausschüttelung erfolgte 1 Stde. nach der Oxydation. |

*) Der Verbrauch an Titrierflüssigkeit ist nach Abzug des Titrierfehlers auf die ganze Einwage umgerechnet.

[1]) Nach Abschluß dieser Arbeit erwies sich bei einer in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Z. Somogyi durchgeführten systematischen Prüfung der Chrysoidinfarbstoffe, daß die Indikatoreigenschaften des p-Oxychrysoidins denen des p-Äthoxychrysoidins überlegen sind. Deshalb sei das p-Oxychrysoidin (0,2%ige Lösung des salzsauren p-Oxychrysoidins in 96%igem Alkohol) als „multiformer" Indikator schon an dieser Stelle warm empfohlen. Einige Azofarbstoffe als multiforme Indikatoren werden demnächst in einer besonderen Abhandlung eingehend besprochen.

Es kann also ruhig behauptet werden, daß die Oxydation zu dem reduzierbaren Tocopherochinon durch CerIV-sulfat unter den angegebenen Bedingungen glatt vonstatten geht. Wird aber das Tocopherol mit einem Überschuß an CerIV-sulfatlösung erwärmt, so schreitet die Oxydation nach eigenen Versuchen zu nicht mehr reduzierbaren Produkten weiter.

**Literatur.**

1. H. M. Evans und Katharine Scott Bishop, Science **56**, 650 (1922); Americ. Journ. Physiol. **63**, 396 (1922); Journ. Americ. Med. Ass. **81**, 889 (1923).
2. H. M. Evans, O. H. Emerson und Gladys A. Emerson, Journ. of Biol. Chem. **113**, 319 (1936); H. S. Olcott und O. H. Emerson, Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1008 (1937).
3. E. Fernholz, Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1154 (1937); **60**, 700 (1938).
4. W. John, Ztschrft. f. physiol. Chem. **250**, 11 (1937); Naturwissensch. **26**, 449 (1938).
5. P. Karrer, H. Fritzsche, B. H. Ringier und H. Salomon, Helv. Chimica Acta **21**, 520, 820 (1938).
6. P. Karrer, R. Escher, H. Fritzsche, H. Keller, B. H. Ringier und H. Salomon, Helv. Chimica Acta **21**, 939 (1938); P. Karrer und H. Keller, Helv. Chimica Acta **21**, 1161 (1938); **22**, 617 (1939).
7. P. Karrer, R. Escher, H. Fritzsche, H. Keller, B. H. Ringier und H. Salomon, Helv. Chimica Acta **21**, 939 (1938); P. Karrer und H. Keller, Helv. Chimica Acta **21**, 1161 (1938); **22**, 253, 617 (1939).
8. P. Karrer, R. Escher, H. Fritzsche, H. Keller, B. H. Ringier und H. Salomon, Helv. Chimica Acta **21**, 945 (1938).
9. A. Emmerie und Ch. Engel, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1351 (1938); **58**, 895 (1939); Nature **142**, 873 (1938); Angew. Chem. **52**, 427 (1939).
10. M. Furter und R. E. Meyer, Helv. Chimica Acta **22**, 240 (1938); Journ. organ. Chemie **4**, 397 (1939).
11. E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **121**, 258 (1941); Mikrochemie **29**, 178 (1941); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **75**, 1548 (1942).
12. E. Schulek und I. Floderer, Angew. Chem. **52**, 615 (1939).
13. E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **115**, 185 (1938/39).
14. P. Karrer, R. Escher, H. Fritzsche, H. Keller, B. H. Ringier und H. Salomon, Helv. Chimica Acta **21**, 952 (1938).
15. O. Isler, Helv. Chimica Acta **21**, 1756 (1938).
16. E. Schulek und I. Floderer, diese Ztschrft. **117**, 176 (1939).

---

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**K. Fresenius.**

**Temperaturmessung, Temperatureinstellung, Wärmemessung.** AEG.-Widerstandsthermometer für elektrische Temperaturmessung beschreibt H. Lindorf[1]). Für Messungen zwischen —100 bis +500° C

[1]) A. E. G.-Mitteilungen, Heft 11, November 1937.

sind allein Platindrahtwiderstände verwendbar, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden sollen: Großer und zeitlich unveränderlicher Temperaturkoeffizient, gleichmäßiger Anstieg der Temperaturwiderstandskurve, gleichbleibende physikalische und chemische Eigenschaften und jederzeit in gleicher Güte und Reinheit mögliche Wiederherstellbarkeit.

Widerstandsthermometer aus hochhitzebeständigen Halbleitern bespricht H. Grüß[1]). Aus den in Betracht kommenden Materialien, wie den Silicaten und Oxyden des Aluminiums neben Quarz und einigen Carbiden, wählt der Verfasser reinen Sinterkorund aus. Das Thermometer hat die Form eines dickwandigen Doppelrohres mit den Elektroden an den beiden Seiten des dünnwandigen Bodens, so daß eine etwa auftretende Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit sich nicht in einer Zunahme des leitenden Querschnitts auswirken kann. In Abb. 32 sind 1 und 2 die beiden Elektroden, 3 und 4 die Zuleitungen. Die Verbindung zwischen den Platinbelegen und dem Sinterkorund wird durch Einschmelzen einer etwa 0,5 *mm* dicken Porzellanglasurschicht bewirkt, wodurch eine Diffusion des Platins in die eigentliche Meßstrecke nicht stattfinden kann; monatelange Dauerversuche bei 800—1100° C zeigten eine völlige Konstanz des Widerstandes derartiger Thermometer. Als Empfangsinstrument dient ein Drehspulgalvanometer, das mit einem Schwinggleichrichter in Reihe geschaltet ist. Die Lebensdauer der sonst vorzüglich arbeitenden Instrumente ist vorerst noch begrenzt und soll durch Verwendung dauerhafterer keramischer Produkte verbessert werden. — Schaltungsschema und Schaubilder der Stromeigenschaften sind im Original einzusehen.

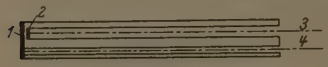


Abb. 32.

Elektrolytische Widerstände zur Messung von Temperaturen mit Hilfe von Gleichspannung beschreibt D. N. Craig[2]). Der Verfasser hat ein elektrolytisches System entwickelt, bestehend aus Kupferelektroden in einem Capillarrohr, das mit einer Mischung aus wäßriger Kupferl-chloridlösung und Äthanol gefüllt ist. Der Gefrierpunkt liegt bei —75° C, der Meßbereich zwischen +30 und —75° C. Die Messungen sind unabhängig davon, ob mit Wechsel- oder Gleichstrom gemessen wird. Die Meßgenauigkeit beträgt 1° C.

Kohle-Carborund-Thermoelemente zur Messung von hohen Temperaturen (bis 1800° C) empfiehlt I. L. Mowschewitsch[3]) zum Gebrauch in reduzierender oder in kohlender Atmosphäre nach Vorschlag von G. R. Fitterer. Das Thermoelement besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohr (20—40 *mm* Durchmesser und 1 *m* Länge) aus dem einen Material, das je nach den Bedingungen gewählt wird, und einem darin zentrisch eingesetzten Stab aus dem anderen Material. Der Stab

[1]) Archiv für techn. Messen (ATM.) **78**, T 161 (1937). — [2]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **21**, 225 (1938); durch Chem.Zentrbl. **109**, II, 3427 (1938). — [3]) Anz. Ing. Techn. (russ.) 1937, S. 750; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2303 (1938).

wird durch eine Porzellanmuffe geführt und steht mit dem Rohr nur an einer Stelle am Boden über einen schwer schmelzbaren Kitt in leitender Verbindung; diese Stelle des Thermoelements bringt man an die zu messende Temperaturzone und verbindet die wassergekühlten freien Enden mit einem bis 1800° C graduierten Galvanometer.

Ein verbesserter Typ eines Quecksilber-Toluol-Thermoregulators besteht nach I. G. Nagatkin[1]) aus zwei konzentrischen Rohren, von denen das innere mit Quecksilber gefüllt ist, das äußere mit Toluol; die Grenzfläche zwischen Quecksilber und Toluol liegt in einer der unteren Windungen einer am oberen und am unteren Ende des äußeren Rohres angesetzten, um das innere Rohr herumlaufenden Schlange; kurz unterhalb der unteren Ansatzstelle laufen die beiden Rohre in einen Hahn aus, der mittels eines kurzen Schlauchstücks mit einem aufrecht stehenden Niveaurohr verbunden ist. Die Handhabung des Apparates wird in der Originalabhandlung erläutert.

Ein elektrisches Heizelement für hohe Temperaturen wird von W. Trinks[2]) beschrieben, das in der Hauptsache aus einem Molybdänkörper besteht. Um das bei hohen Temperaturen zu Oxydation neigende Molybdän zu schützen, ist es mit einer Schicht von Metalloxyd, vorwiegend Berylliumoxyd, das bei hoher Temperatur mit Molybdän nicht reagiert, bedeckt. Dieses Oxyd ist nach außen hin mit einem keramischen Schutz (ähnlich Sillimanit) umgeben, dessen Siliciumgehalt nach außen zu wächst und das eine gasdicht gesinterte Außenschicht besitzt, die den Zutritt zerstörender Gase verhindert. Die Heizelemente erlauben die Erzeugung von Temperaturen bis 1660° C und sind verschiedenen Dauerprüfungen mit Erfolg unterzogen worden.

Ein neues Gascalorimeter beschreibt H. Nielsen[3]). Das für Heizwertbestimmungen bei Gasen bestimmte Instrument besteht aus dem eigentlichen Calorimeter mit Gasbrenner, Rührer und Beckmann-Thermometer und einem mit Wasser gekühlten Gasbehälter aus Pyrexglas, der calibriert und mit einer Niveauflasche, einem Dreiweghahn und einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer versehen ist. Die Verbrennungsprodukte werden durch eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe entfernt unter Zwischenschaltung eines einfachen Differentialmanometers, das mit genügender Genauigkeit das durch das Calorimeter gehende Gasvolumen anzeigt. Die Anwendung des Apparates wird eingehend erläutert, die Fehlerquellen werden kritisch erörtert.

Über ein neues Mikrocalorimeter berichten F. T. Gucker, H. B. Pickard und R. W. Planck[4]) (Abb. 33, S. 268). Zwei ähnliche Tantalcalorimeter C, C, deren jedes eine Verdünnungspipette enthält, sind am Deckel eines unter Wasser befindlichen wasserdichten Mantels I aufgehängt; sie tauchen in das Wasserbad B ein. Der eingetauchte Mantel wird von einer Aluminiumplatte R mittels vier Messingröhren getragen,

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 255 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2155 (1938). — [2]) Ind. Heating **5**, 74 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 357 (1938). — [3]) Gastechnikeren **26**, 431 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2155 (1938). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **61**, 459 (1939).

die den Rührer und den Heberschacht aufnehmen. Die durch Gegengewicht ausbalancierte Aluminiumplatte kann aufgehoben und an ein Gestell von Eisenrohr angeklammert werden, so daß man den eingetauchten Mantel öffnen und die Calorimeter einstellen kann. Der große Kupferbehälter, der das Wasserbad enthält, und der verzinkte Eisenblechdeckel L sind 5 *cm* dick mit Haarfilz isoliert, was durch die Schraffierung angedeutet ist. Eine Gliederkette, die von einem Synchronmotor angetrieben wird, dreht den Calorimeterrührer mit 180 Umdr. Min., zwei breite Dreistufenrührer im Wasserbad mit 270 Umdr. Min. und die großen Kettenscheiben F. Der Wärmeverlust unter dem Rührer- und dem

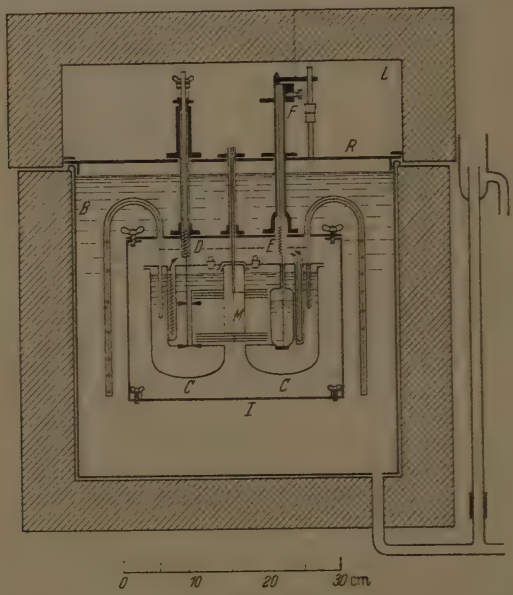



Abb. 33.

Heberschacht wird durch Anbringen einer Isolierung eingeschränkt. Die Calorimeterdeckel werden von dem Oberteil des eingetauchten Mantels durch vier dichtschließende Kegel aus der gleichen Isoliermasse im richtigen Abstand gehalten (D und E sind auf dem Querschnitt gezeichnet). Die Temperaturdifferenz zwischen den Calorimetern wird bis zu einem Mikrograd mit Hilfe eines Thermoelements M, das mit einem astatischen Galvanometer nach Paschen verbunden ist, bestimmt. Mit diesem Zwillingsmikrocalorimeter haben die Verfasser die Verdünnungswärme von Saccharose von 0,2 bis zu 0,005 Mol bei 20° C und von 0,2 bis 0,0001 Mol bei 30° C untersucht und festgestellt, daß über den ganzen Bereich innerhalb einer mittleren Abweichung von ± 3 Mikrograden die Verdünnungswärme eine lineare Funktion von m ist. K. Fresenius.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

**A. Eichler. Edith Kroupa.**

**Stahl und Eisen.** Zur Bestimmung von Phosphor in einfachen Kohlenstoffstählen mit Hilfe der gelben Ammoniumphosphormolybdatverbindung auf colorimetrischem Wege hat A. Ja. Burssuk[1]) folgendes Verfahren vorgeschlagen: Nach dem Neutralisieren der entsprechend hergestellten salpetersauren Lösung von 0,1 *g* Substanz — verwendet wird der 10. Teil von 1 *g* Einwage — wird der entstandene Eisenniederschlag mit 4 n-Salzsäure in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 2 *ccm* der gleichen Säure und 40 *ccm* 20%iger Natriumsulfitlösung wird die Lösung 1 Min. lang zum Sieden erhitzt. Sie wird dann abgekühlt, mit 6 *ccm* 4 n-Salzsäure und tropfenweise mit 4 *ccm* 5%iger neutraler Ammoniummolybdatlösung versetzt und in einen 50 *ccm*-Meßkolben gebracht. Nach dem Auffüllen zur Marke colorimetriert man photometrisch in einer 20 *mm*-Küvette.

L. D. Rasskin, D. T. Miroschnitschenko und M. M. Bondarenko[2]) gehen zur gleichartigen Bestimmung des Phosphors in Stahl und Gußeisen so vor, daß sie die salpetersaure Lösung nach Oxydation mit Kaliumpermanganat und anschließender Behandlung mit einer 3%igen Lösung von Ammoniumoxalat mit Äther ausschütteln. Hierzu wird die Lösung zunächst wieder abgekühlt, mit Wasser verdünnt und filtriert. Man versetzt sie dann mit der gleichen Raummenge Äther, gibt salpetersaure Ammoniummolybdatlösung zu und schüttelt durch. Nach Ablassen der Säureschicht wird eine bestimmte Menge der Ätherschicht mit Zinkchlorid versetzt und colorimetriert. Die Eichung erfolgt gegen Stahl von bekanntem Phosphorgehalt.

Bei der zunehmenden Bedeutung von Niob und Tantal als Legierungsbestandteile von Spezialstählen ist eine von P. Klinger und W. Koch[3]) ausgearbeitete Methode zur photometrischen Bestimmung und Trennung von Niob, Tantal und Titan in Stahl und Ferrolegierungen von großem Interesse. Trotz der zahlreichen bisher gemachten Vorschläge zur Trennung von Niob und Tantal[4]) ist eine befriedigende Methode noch nicht gefunden worden, was auf die sehr große chemische Verwandtschaft der beiden Elemente zurückzuführen ist. Für die gemeinsame Abscheidung der beiden Erdsäuren sind dagegen genügend brauchbare Methoden bekannt, so die Fällung mittels schwefliger Säure, Überchlorsäure, Phenylarsinsäure und Kupferron, wobei allerdings durch Phenylarsinsäure etwa vorhandenes Zirkon und durch Kupferron außerdem Titan mitgefällt wird[5]). Bei der Ausarbeitung ihres Verfahrens stützten sich die Verfasser auf die ebenfalls in der Literatur[6]) schon erwähnte, beim

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 12 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2928 (1940). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 860 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1611 (1939). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **13**, 127 (1939/40); Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **2**, 179 (1939). — [4]) Siehe auch H. Wirtz, Metall und Erz **36**, 551 (1939); vgl. diese Ztschrft. **125**, 114 (1943). — [5]) Hinsichtlich der zahlreichen von den Verfassern angegebenen Literatur muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. — [6]) F. A. Gooch, Proc. Americ. Acad. Arts Sci. **12**, 435 ( 885); vgl. diese Ztschrft. **26**, 242 (1887).

Lösen der Erdsäuren in wasserstoffsuperoxydhaltiger Schwefelsäure auftretende Gelbfärbung. Zur Nachprüfung der Ursachen dieser Gelbfärbung stellten sich die Verfasser aus Handelspräparaten durch Chlorverflüchtigung und mehrfache fraktionierte Fällung spektralreine Niobsäure und Tantalsäure her. Die so erhaltene Tantalsäure gab nach dem Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat in wasserstoffsuperoxydhaltiger Schwefelsäure keine Gelbfärbung, wohl aber die Niobsäure. Und zwar wurde die Beobachtung gemacht, daß diese Färbung mit steigender Konzentration der Schwefelsäure oberhalb 25% außerordentlich stark, bis zum 45fachen Betrag bei 100%iger Säure ($D_{15°}$ 1,845) zunahm, von da ab aber, also bei Zusatz von Anhydrid, konstant blieb. Erst nach Zusatz einer größeren Menge Schwefeltrioxyd wurde die Farbtiefe wieder schwächer. Da eine Lösung von 40 *mg* Niobsäure in 100%iger Schwefelsäure nach Zusatz von 1 *ccm* 30%igem Wasserstoffsuperoxyd in einer 20 *mm*-Küvette eine Extinktion von 1,05 ergab, schien die Farbintensität für colorimetrische Bestimmung durchaus genügend groß zu sein. Ein Gegenversuch mit reiner Tantalsäure in Säure der gleichen Konzentration ergab, daß die Tantalsäure keine Färbung hervorruft. Dagegen blieb noch unsicher, ob die bei den Schwefelsäurekonzentrationen unterhalb 25% auftretende Gelbfärbung nicht von Titan herrühren konnte: diese Frage schien den Verfassern um so berechtigter, als der spektralanalytische Nachweis geringer Mengen dieses Elementes besonders wegen des Linienreichtums des Niobspektrums Schwierigkeiten bereitet. Zur Prüfung der Niob- und Tantalsäure auf Titan wurde die Farbreaktion des TitanIV-oxyds mit Chromotropsäure herangezogen, auf die K. A. Hofmann[1]) hingewiesen hatte. Niob- und Tantalsäure geben mit dem Reagens keine Färbung. Die Tantalsäure erwies sich als frei von Titan, dagegen enthielt die Niobsäure 0,22% Titan. Die von den Verfassern gefundene Gelbfärbung der Niobsäurelösung im Konzentrationsbereich der Schwefelsäure bis zu 25% ergab nun bei der Extinktionsmessung einen Koeffizienten, dem ein Gehalt der Niobsäure von 0,23% entsprach. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem mittels der Chromotropsäurereaktion erhaltenen beweist, daß die besagte Gelbfärbung in den Schwefelsäurelösungen bis 25% auf Titan zurückzuführen ist. Eine vollständig titanfreie Niobsäure konnte nicht hergestellt werden, es gelang aber, den Titangehalt auf einige hundertstel Prozent zu vermindern. Weiterhin angestellte Untersuchungen zeigten, daß die durch Titan verursachte Gelbfärbung der wasserstoffsuperoxydhaltigen Schwefelsäure bis zu einem Gehalt von 85% stark ansteigt, um dann steil abzufallen. In 100%iger Säure beträgt die Intensität der Gelbfärbung nur noch ein Viertel ihres Wertes in der 85%igen Säure. In der 100%igen Säure entspricht die von 4,42 *mg* Titan hervorgerufene Gelbfärbung der gleichen Farbtiefe, die von 10 *mg* Niobsäure verursacht wird. Wenn man also den Titangehalt durch die Färbung mit Chromotropsäure bestimmt hat, braucht man nur den diesem Gehalt entsprechenden Extinktionswert von der durch Niobsäure und Titan zusammen erzeugten Extinktion abzu-

[1]) Siehe H. Geisow, Inaug.-Diss. München 1902; N. A. Tananaeff und G. A. Pantschenko, Ztschrft. f. anorg. Chem. **150**, 163 (1926); siehe hierzu auch E. A. Kocsis und Z. v. Sz. Nagy, diese Ztschrft. **108**, 317 (1937).

ziehen, um den der Niobsäure allein entsprechenden Farbwert zu ermitteln. Aus aufgestellten Schaubildern kann daraus der Niobsäuregehalt entnommen werden. Die Differenz aus der gravimetrisch leicht zu bestimmenden Summe der beiden Erdsäuren und dem photometrisch gefundenen Niobsäuregehalt ergibt den Gehalt an Tantalsäure. Die Analyse auf Niob und Tantal verläuft also im Prinzip folgendermaßen: Die Erdsäuren werden durch ein Fällungsmittel, das Titan zum größten Teil in Lösung läßt, wie schweflige Säure, Phenylarsinsäure oder Überchlorsäure, abgeschieden; die Summe der Oxyde wird gewogen. Diese werden dann durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen; die Schmelze wird mit einigen Kubikzentimetern im Verhältnis von 1:3 verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Die Lösung wird unter Einhaltung der Bedingung, daß die Konzentration an Schwefelsäure 20% nicht übersteigt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und photometriert. Aus der dabei gemessenen Extinktion ergibt sich der Titangehalt. Die gesamte Lösung oder ein Teil davon wird dann bis zum Abrauchen der Schwefelsäure eingedampft, mit 100%iger Schwefelsäure ($D_{15°}$ 1,845), die bereits etwas freies Schwefeltrioxyd enthält, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die jetzt wieder gemessene Farbtiefe entspricht dem Niobgehalt zuzüglich dem des Titans für diesen Säurebereich. Von dem sich daraus an Hand der Eichkurve ergebenden scheinbaren Niobsäuregehalt ist also noch der Betrag abzuziehen, der sich aus dem bei der Photometrierung in der verdünnten Schwefelsäure gefundenen Titangehalt ergibt. In der Lösung, aus der die Erdsäuren abgeschieden und abfiltriert worden sind, kann das Titan ohne vorherige Entfernung des Eisens und anderer Bestandteile durch Chromotropsäure bestimmt werden. Bezüglich der von den Verfassern mitgeteilten genauen Analysenvorschriften zur Bestimmung von Niob, Tantal und Titan in Stählen und in Ferro-Niob-Tantal sei auf die Originalarbeit verwiesen. Das Verfahren zur Bestimmung des Titans mit Chromotropsäure eignet sich auch sehr gut für alle Titanbestimmungen in Stahl und Hartmetallen, wobei eine Abtrennung des Eisens und der übrigen Legierungsbestandteile nicht erforderlich ist. Diese Bestimmungsmöglichkeit haben auch schon G. A. Pjatschenko und M. W. Rajetzki[1]) angegeben, wie die Verfasser mitteilen. Die Bestimmung kann direkt in der salzsauren Lösung von 0,5 *g* Stahl ausgeführt werden; ein beim Lösen verbleibender Rückstand wird durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure und Schmelzen des Fluorierungsrückstandes mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und zur salzsauren Hauptlösung gegeben. Zur Niob-Tantal-Bestimmung wird in einem Anhang zu dem Bericht auch darauf hingewiesen, daß seitens des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Eisenforschung ähnliche photometrische Untersuchungen mit gleichen Ergebnissen vorgenommen worden sind. Dabei wurde jedoch in der Weise vorgegangen, daß die Färbung des Titans durch Benutzung von Mischungen konzentrierter Phosphorsäure und Schwefelsäure möglichst weit zurückgedrängt wurde.

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 8, 718 (1935); vgl. diese Ztschrft. **113**, 42 (1938).

Eine Vereinfachung der Schwefelbestimmung in Weichstahl nach der Entwicklungsmethode haben T. P. Hoar und G. E. S. Eyles[1]) gefunden. Bisher war es üblich, den in ammoniakalischer Cadmiumchlorid- oder Zinksulfatlösung durch Absorption des Schwefelwasserstoffs aus dem mit Salzsäure entwickelten Gas erhaltenen Sulfidniederschlag vor dem Behandeln mit der eingestellten Jodlösung abzufiltrieren. Die Verfasser haben nun festgestellt, daß sich der Fehler, der entsteht, wenn man die gesamte Absorptionsflüssigkeit mit dem Sulfidniederschlag in die Jodlösung einträgt, vermeiden läßt, wenn man die Jodlösung durch Eis kühlt. Nach diesem Vorschlag besteht die Absorptionsflüssigkeit für den aus 5 *g* Stahl entwickelten Schwefelwasserstoff aus 15 *ccm* einer Lösung, die aus 40 *g* Cadmiumchlorid in 1600 *ccm* Wasser und 400 *ccm* konz. Ammoniak (D 0,880) hergestellt wird. Die 15 *ccm* Absorptionsflüssigkeit werden nach Beendigung des Versuches in einen Kolben gespült, der 25 *ccm* eiskalte 9 n-Schwefelsäure (480 *ccm* konz. Säure in 2 *l* enthaltend), 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodatlösung, 10 *ccm* 6%ige Kaliumjodidlösung und einige Stücke Eis enthält. Wenn sich alles Cadmiumsulfid gelöst hat, wird die Lösung auf etwa 400 *ccm* verdünnt und mit 0,025 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Diese Natriumthiosulfatlösung ist jedesmal aus 0,1 n-Lösung frisch zu bereiten und gegen eine der Absorptionslösung völlig gleichartige Lösung einzustellen.

Zur Schwefelbestimmung in legierten, besonders Chrom-, Nickel- oder Molybdänstählen empfiehlt A. Girard[2]) die Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom, Auffangen des Gases mit dem Schwefel IV-oxyd in Wasser und Titration desselben mit Jodlösung von bekanntem Gehalt.

Bei dem von S. M. Gutmann und R. W. Hochfeld[3]) vorgeschlagenen Verfahren zur Schwefelbestimmung in Gußeisen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ist der Umstand sehr hinderlich, daß die sich dabei entwickelnde große Menge staubförmigen Eisenoxyds alle zu dessen Beseitigung eingefügten Filter verstopft. A. W. Kugel[4]) ersetzt deshalb die mechanischen Filter durch ein elektrisches Gasfilter.

A. Eichler.

**Über die mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in anorganischen und organischen Verbindungen** als Beitrag zu ihrer exakten Durchführung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und Schwefel liegt von M. Boëtius[5]) eine ausführliche Arbeit vor. Der Verfasser entscheidet sich mit Rücksicht auf das Problem der Quecksilberbestimmung in halogenhaltigen Thiophenderivaten für die Austreibung des Quecksilbers im Verbrennungsrohr unter Absorption des Metalls im Goldröhrchen, da dieser Weg gegenüber elektrolytischen Verfahren mit vorangehendem Cariusaufschluß eine bedeutend geringere Arbeitszeit erfordert und exaktere Ergebnisse verspricht.

[1]) Analyst **64**, 666 (1939). — [2]) Congr. Chim. ind. Paris **17**, II, 630 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2977 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 399 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1011 (1939). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 499 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2789 (1940). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **151**, 279 (1938).

Einige erste Versuche wurden durch Verbrennung der Substanz im Luft- oder Sauerstoffstrom unter Überleiten der Verbrennungsprodukte über erhitzten Kalk und Sammeln des Quecksilbers im goldbeschickten Absorptionsröhrchen nach A. Meixner und F. Kröcker[1]) ausgeführt und ergaben für halogenfreie und bei jeweils frischer Rohrfüllung auch für chlor- und bromhaltige Körper gute Ergebnisse. Mehrmalige Benutzung der gleichen Rohrfüllung in letzteren Fällen zeitigte zu hohe Resultate, wobei schließlich an der Verengung des Verbrennungsrohres ein Sublimat festgestellt werden konnte. Da auch die nachfolgende Bestimmung einer halogenfreien Substanz nunmehr unverläßliche Werte ergab, scheint die Rohrfüllung durch Verbrennung halogenhaltiger Stoffe allmählich verdorben worden zu sein. Jodhaltige Körper sind auf diese Weise überhaupt nicht analysierbar, da Kalk unter den gegebenen Bedingungen das Jod auch nicht annähernd quantitativ zurückhalten kann. Während nämlich im Fall von chlor- und bromhaltigen Analysensubstanzen durch Zersetzung der Calciumhalogenide gebildete geringe Mengen Chlor bzw. Brom in der Calciumoxydschicht allmählich mit dem Sauerstoffstrom gegen das Ende des Verbrennungsrohres wandern, wodurch schließlich die zu hohen Ergebnisse auftreten, ist bei jodhaltigen Substanzen wegen der leichten Zersetzlichkeit des Calciumjodids auch durch eine ganz neue Rohrfüllung der Übergang von Jod ins Absorptionsröhrchen nicht zu verhindern.

Da aber auch bei Analyse von Chlor und Brom enthaltenden Stoffen die dazu notwendige oftmalige Erneuerung der Füllung sehr umständlich ist, wurde nach einer geeigneteren Rohrfüllung gesucht, die nach ebenfalls unbefriedigenden Versuchen mit Bariumoxyd schließlich im Bleioxyd gefunden wurde. Chlor-, brom- und schwefelhaltige Verbindungen sind damit bei maßvollen Anforderungen verbrennbar und der Nachteil dieser Substanz, unter Sintern das Verbrennungsrohr stark anzugreifen, konnte durch Einbringen der Füllung in einem den Querschnitt des Verbrennungsrohres nahezu ausfüllenden Schiffchen aus Supremaxglas ausgeschaltet werden. Die Erschöpfung des Bleioxyds wird durch Verfärbung angezeigt, und das Schiffchen kann nach Reinigen mit verdünnter Salpetersäure ohne viel Zeitaufwand neu beschickt werden. Die Analyse jodhaltiger Substanzen gelingt damit aber nicht, und es wurde eine weitere Modifikation notwendig, die schließlich zur Einschaltung einer Schicht aus silbernitratgetränkten und geglühten Tonscherben hinter das Bleioxyd führte, nachdem verschiedene andere Anordnungen nicht entsprochen hatten. Diese für anorganische und organische Substanzen ausgezeichnet bewährte Füllung versagt jedoch bei Anwesenheit von Stickstoff, wobei die Rohrfüllung auch für die nachfolgende Verbrennung stickstoff-freier Verbindungen zumindest vorübergehend unbrauchbar wird. Das Verhalten ist, wie ein spezieller Versuch bewies, durch Bildung höherer Stickoxyde zu erklären, die dann teilweise unter Nitratbildung im Absorptionsröhrchen zurückgehalten werden. Um auch diese Schwierigkeit zu beheben, wurde schließlich bei Analyse stickstoffhaltiger Ver-

[1]) Mikrochemie 5, 120, 131 (1927).

bindungen mit einer blanken Kupferschicht gearbeitet (Bleisuperoxyd ist wegen der zur quantitativen Erfassung des Quecksilbers erforderlichen höheren Temperatur hier nicht brauchbar) und die Substanz in indifferenter Atmosphäre ($CO_2$) durch Überleiten über erhitztes Bleichromat verbrannt. Kupferoxyd scheidet nämlich wegen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der Kupferhalogenide bei den einzuhaltenden Temperaturen als oxydierende Rohrfüllung aus. Das Bleichromat hat außerdem noch die Aufgabe, die Hauptmenge des in Freiheit gesetzten Chlors und Broms und die Verbrennungsprodukte des Schwefels zu binden, während Reste von Chlor und Brom sowie das Jod wieder durch Silbertonscherben zurückgehalten werden. Das für diese Arbeitsweise erforderliche Kohlendioxyd wird einem für die Mikro-Stickstoffbestimmung gebräuchlichen Kohlendioxydentwickler entnommen und durch eine Bicarbonataufschwemmung im Blasenzähler von mitgerissenen Säuredämpfen befreit.

Es ergeben sich demnach zwei Anordnungen, je nachdem ob stickstoff-freie oder stickstoffhaltige Substanzen analysiert werden sollen. Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas (äußerer Durchmesser 9,7—10.0 *mm* und lichte Weite 6,7—7,0 *mm*, 500 *mm* Länge) bleibt für beide Fälle gleich und ist an einem Ende rundgeschmolzen, während es am anderen Ende einen verengten Ansatz (Schnabel) von 45—50 *mm* Länge und 3,0—3,2 *mm* äußerem Durchmesser trägt. Da auf diesen Schnabel das Absorptionsröhrchen aufgesteckt wird, ist auf möglichst genau kreisförmigen Querschnitt zu achten. Das Ende wird entsprechend geschliffen, worauf man mit einer Bunsenflamme eben bis zum Verschwinden der matten Schliff-Fläche erhitzt. Bei Analyse stickstoff-freier Verbindungen mit Bleioxyd ist für dieses ein Schiffchen aus einem Supremaxglasrohr erforderlich, dessen Außendurchmesser 0,2—0,3 *mm* geringer ist als der Innendurchmesser des Verbrennungsrohres. Daraus wird durch Abschmelzen eines 8 *cm* langen Stückes, Einschleifen einer Längsöffnung geeigneter Weite, Rundschmelzen der Schliff-Flächen und Ansetzen einer Grifföse in einer in der Veröffentlichung genau beschriebenen Weise ein Schiffchen hergestellt, das die Verbrennungsgase zwangsweise mit dem Schiffcheninhalt in Berührung bringt. Aus ebensolchem Supremaxglasrohr wird außerdem der bei beiden Anordnungen erforderliche Diffuseur, ein 6—8 *cm* langer Hohlkörper mit capillarem, zu einer Öse gebogenem Ansatz hergestellt. Nach Reinigen des Verbrennungsrohres mit heißer Chromschwefelsäure und Wasser wird nun für stickstoff-freie Substanzen wie folgt gefüllt (siehe Abb. 34): Der an den Schnabel grenzende Teil des Verbrennungsrohres enthält lediglich als Stütze der Füllung einen 35—40 *mm* langen Hohlkörper **HK** aus Supremaxrohr von 4—5 *mm* Durchmesser, dessen eines Ende (der Füllung zugekehrt) nach Abschmelzen soweit verbreitert ist, daß es mit geringem Spielraum ins Rohr paßt und dessen anderes, nach vorherigem Ausziehen ebenfalls zugeschmolzenes Ende mit drei kleinen Tröpfchen aus Supremaxglas besetzt ist, um ein Verlegen des Schnabels zu verhindern. Auf das abgeplattete Ende wird eine dünne Schicht von ausgeglühtem Asbest auf-

gebracht, an die eine 40 *mm* lange Schicht von Silbertonscherben **AgT** schließt. Diese bestehen aus unglasierten, durch Zerkleinern eines Tontellers und Absieben (Sieb von 2 *mm* Maschenweite) erhaltenen Tonstückchen, von denen je 10 *g* im Porzellantiegel mit einer Lösung von 1 *g* Silbernitrat in 1,5 *ccm* Wasser getränkt und nach völligem Aufsaugen der Lösung getrocknet und schließlich geglüht wurden. Sie enthalten danach etwa 5—6% Silber und zeigen graugrüne Farbe. Die Silbertonscherben werden wieder durch eine 1 *mm* hohe Schicht von geglühtem Asbest begrenzt, worauf das mit ausgeglühtem Bleioxyd (p. a.) gefüllte, außen gut gereinigte 8 *cm* lange Schiffchen **Gl** eingeführt wird. Der noch verbleibende Raum dient zum Einbringen des Schiffchens **S** mit der Analysensubstanz und des Diffusionskörpers **Df**. Das Rohr ist mit einem

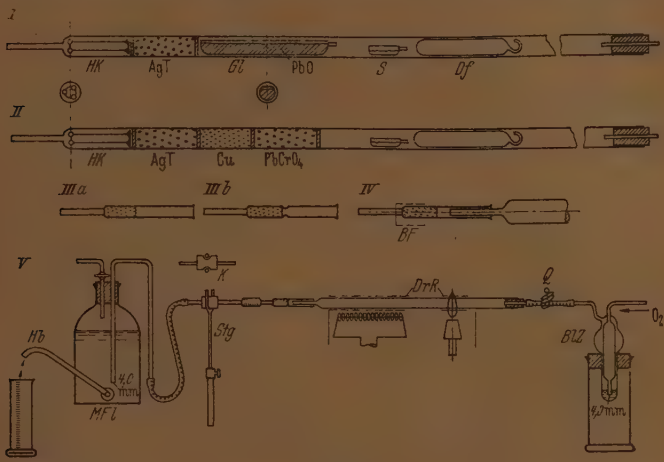



Abb. 34.

I = Rohrfüllung für N-freie Verbindungen. II = Rohrfüllung für N-haltige Verbindungen. IIIa und b = Formen der Absorptionsröhrchen. IV = Ihre Lage auf dem Schnabel des Verbrennungsrohres. V = Gesamte Apparatur.
HK = Hohlkörper aus Supremaxglas; AgT = Silbertonscherben; Gl = Schiffchen aus Supremaxglas für das Bleioxyd; S = Porzellanschiffchen; Df = Diffusionsrohr; BF = feuchter Baumwollflanell, zur Kühlung; BlZ = Blasenzähler; Q = Schraubenquetschhahn; DrR = Drahtnetzrollen; Stg = Gabelstativ; K = Kork mit Kerben; MFl = Mariottesche Flasche; Hb = deren Einstellhebel.

Gummistopfen verschlossen, durch den eine konische Capillare für die Gaszuleitung führt.

Die Rohrfüllung für Stickstoff enthaltende Verbindungen (siehe Abb. 34 II) wird wie oben mit dem Hohlkörper und der 40 *mm* langen Silbertonscherbenschicht zwischen Asbest begonnen, worauf eine 25 *mm* lange Schicht feinkörnigen metallischen Kupfers (durch Reduktion von zerkleinertem, durch ein 0,8 *mm*-Sieb abgetrenntem, stäbchenförmigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrom hergestellt und wie für die Mikro-Stickstoffbestimmung in Ampullen eingeschmolzen aufbewahrt) eingeführt wird, an die, wieder zwischen Asbest, eine 50 *mm* lange Schicht von

sorgfältig ausgeglühtem, gekörntem Bleichromat (mit 2 *mm*-Maschensieb erhalten) anschließt. Die Lage von Schiffchen und Diffusionskörper bleibt wie vorher beschrieben, wobei letzterer aber zwecks Luftausschluß nach Erhitzen auf dunkle Rotglut an der Capillare abgeschmolzen wurde.

Gemeinsam für beide Ausführungsarten bleibt auch das mit Gold beschickte Absorptionsröhrchen aus Supremaxglas, das so klein und leicht wie möglich zu halten ist und samt Füllung etwa 1—1,5 *g* wiegt. Seine lichte Weite ist dadurch festgelegt, daß es, wie Abb. 34 IV zeigt, über den Schnabel des Verbrennungsrohres gesteckt wird. Nach Abrunden der Kanten wird das überzusteckende Ende etwas verbreitert. Das andere Ende des etwa 50 *mm* langen Röhrchens erhält einen verjüngten Ansatz von 20—25 *mm* Länge und 3 *mm* äußerem Durchmesser. Das Gold wird in Form feinster, aus Folie geschnittener Streifchen (nach Art des Zigarettentabaks), als Golddraht oder als vergoldetes Tressensilber angewendet (andere Formen haben sich weniger bzw. nicht bewährt) und in 17—18 *mm* langer, nicht zu lockerer Schicht ins Röhrchen eingebracht, das gegebenenfalls eine Einschnürung zur Fixierung der Füllung aufweist (siehe Abb. 34 IIIa und IIIb). Man arbeitet vorteilhaft an dem für Mikro-Halogen- und -Schwefelbestimmungen vorgesehenen Arbeitsplatz, wobei Gasometer, Blasenzähler mit Schraubenquetschhahn und Verbrennungsgestell samt Brennern in der in Abb. 34 V skizzierten Art (Sauerstoffstrom für stickstoff-freie Verbindungen) ohne weiteres verwendet werden können. Der Blasenzähler **BlZ** wird auch bei Verwendung eines Sauerstoffstroms mit einer Aufschwemmung von Natriumhydrogencarbonat in Wasser gefüllt und steht durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn **Q** mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung. Im Bereich des Langbrenners ist dieses mit einer 170 *mm* langen, enganliegenden und durch Ligaturen zusammengehaltenen Drahtnetzrolle **DrR** und im Bereich des beweglichen Bunsenbrenners mit einer solchen von 40 *mm* Länge umgeben. Der verjüngte Ansatz des über den Schnabel des Verbrennungsrohres gesteckten und mit Gold gefüllten Absorptionsröhrchens ist durch Gummischlauch mit einem 5—6 *cm* langen Glasröhrchen verbunden, das fest in der Bohrung eines kleinen, mit Kerben versehenen Korkes **K** sitzt, der seinerseits durch eine verstellbare Stativgabel **StG** gestützt wird. Dadurch wird eine Entlastung des Absorptionsröhrchens und des Schnabels vom Gewicht des Verbindungsschlauches zur Mariotteschen Flasche **MFl** erreicht. Wie üblich wird die Gasgeschwindigkeit durch das aus dem Hebel **Hb** abtropfende Wasservolumen kontrolliert.

Zur Verbrennung stickstoff-freier Substanzen wird die Analyse mit dem Anheizen und Ausglühen des Verbrennungsrohres im Sauerstoffstrom begonnen, während man gleichzeitig das Porzellanschiffchen für die Analysensubstanz reinigt und ausglüht und das Absorptionsröhrchen in bekannter Weise feucht und trocken abwischt (auch das Innere dieses Röhrchens wird mit einem Wattewickel sorgfältig gereinigt). Man bringt das Röhrchen nun auf ein kleines Aluminiumgestell, wo es nur an zwei Punkten aufliegt, und befreit es durch Anhauchen von elektrostatischen

Aufladungen. Während es anschließend 12 Min. in der Nähe der Waage verbleibt, werden je nach der Übung des Analysierenden 2—7 *mg* Substanz (größere Mengen für Anfänger) in das glasierte Porzellanschiffchen unter Verwendung eines gleichartigen Gegengewichtes oder einer Tara aus Aluminiumdraht eingewogen (durch geringfügiges Anschleifen des Schiffchengriffes kann ein Abgleiten der Pinzettenspitzen vermieden werden). Die Wägungen, auch die des Absorptionsröhrchens, erfolgen nach den für die Mikroanalyse aufgestellten Grundsätzen unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten mit größter Genauigkeit. Anschließend wägt man das Goldröhrchen nach Einbringen in die Waage (mittels einer Aluminiumdrahtgabel) und 3 Min. langem Verweilen in geschlossener Waage, während man in der Wartezeit den Schnabel des Verbrennungsrohres durch leichtes Erhitzen von Kondenswasser befreit hat (dabei würde man auch die eine Erschöpfung der Rohrfüllung anzeigenden Sublimatanflüge bemerken). Man befestigt das Verbrennungsrohr derart, daß der Übergang zum Schnabel 10 *mm* außerhalb des Verbrennungsgestelles liegt, reguliert die Heizung so, daß die lange Drahtnetzrolle gerade eben zu glühen beginnt, stellt den Sauerstoffstrom auf 3,3—3,6 *ccm* je Min. ein und beobachtet die dieser Geschwindigkeit im Blasenzähler entsprechende Blasenzahl (bei 4,0 *mm* weitem Einleitungsrohr, dem übrigens auch die Weite des Einleitungsrohres in der Mariotteschen Flasche entsprechen soll, und den vorliegenden Druckverhältnissen 10 Blasen in 10 Sek. für 3,3 *ccm* je Minute). Nun wird das gewogene Goldröhrchen an die Gummiverbindung des Zwischenstückes mit dem Kork angeschlossen und so über den Schnabel geschoben, daß sein Ende etwa 4—5 *mm* von der Goldfüllung entfernt ist. In deren Bereich wird das Röhrchen, ohne daß man die ersten 3—4 *mm* der Füllung mit bedeckt, mit angefeuchtetem Baumwollflanell gekühlt. Das Schiffchen und dicht dahinter den Diffusionskörper schiebt man in das Verbrennungsrohr ein, verschließt dieses mittels des durchbohrten Gummistopfens und führt die konische Capillare ein. Man stellt den Hebel der Mariotteschen Flasche nun so, daß die Blasenfolge darin etwas rascher ist als im Blasenzähler (so werden Quecksilberverluste sicher vermieden und daher soll auch der Spielraum zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und der Weite des Absorptionsröhrchens möglichst klein sein; um die Blasen vergleichen zu können, wurde annähernd gleicher Querschnitt der Einleitungsrohre gewählt), also etwa 10—11 Blasen in 10 Sek. im Blasenzähler gegen 13—15 Blasen in der Mariotteschen Flasche. Man stellt nun den Meßzylinder unter den Hebel der Mariotteschen Flasche, notiert die Zeit und beginnt die Verbrennung, indem man im Schutz des kurzen Drahtnetzröllchens unter dem Diffusionsrohr anheizt und dann wie üblich langsam mit dem Brenner gegen die Substanz vorrückt. Nach etwa 10 Min. ist der Langbrenner erreicht, worauf man Zeit und Wasservolumen notiert und nun das ganze Rohr, hinter dem Diffusionskörper beginnend, in etwa der gleichen Zeit neuerlich durchglüht. Das danach dicht beim Schnabel angesammelte Quecksilber wird jetzt mittels eines Mikrobrenners oder eines eigens dafür aus Glas geblasenen Bunsen-

brenners mit 5 *mm* breiter und 20 *mm* hoher Flamme in das Absorptionsröhrchen übergetrieben. Zuerst wird der Übergang vom Verbrennungsrohr zum Schnabel ganz dicht am Verbrennungsgestell erhitzt; sobald ein Wandern des Quecksilbers sichtbar ist, treibt man den Spiegel durch vorsichtiges Erhitzen vollständig in die Goldfüllung des Absorptionsröhrchens über, wobei immer wieder bis an das Verbrennungsgestell heran mit der Flamme bestrichen wird und auch der vorderste Rand der Goldfüllung noch schwach zu erwärmen ist. Das vollständige Übertreiben in die Goldfüllung ist für die Gewichtskonstanz wichtig und erfordert insgesamt eine Zeit von etwa 5 Min., der eine Abkühlungszeit von 3 Min. folgt. Man notiert wieder Wasservolumen und Zeit, entfernt die feuchte Flanellauflage, zieht das Absorptionsröhrchen vom Schnabel und schließt sein freigewordenes Ende an die Gummiverbindung eines im Durchmesser genau entsprechenden Ansatzes eines Trockenröhrchens (20 *mm* Durchmesser, 15 *cm* Länge) an, das zwischen Watteschichten mit gekörntem Calciumchlorid beschickt ist. Nun werden mit Hilfe der Mariotteschen Flasche bei einer Geschwindigkeit von 4,5—5,0 *ccm* je Minute 100 *ccm* trockene Luft hindurchgesaugt, wobei die Trocknung in kürzerer Zeit als im Exsiccator und ohne irgendwelche Quecksilberverluste erreicht wird. Während dieses Trockenvorganges entfernt man das Schiffchen aus dem Verbrennungsrohr, kühlt auf einem Kupferblock im Exsiccator ab und wägt zur Ermittlung eines etwaigen Rückstandes. Nach beendigter Trocknung wird das Goldröhrchen von seinen Verbindungen gelöst und nach den üblichen Vorbereitungen gewogen. Eine 2—3stündige Wartezeit verändert das Gewicht des Absorptionsröhrchens nicht, und ein 25 *mg* Quecksilber enthaltendes Röhrchen verlor in 138 Stdn. bloß 0,036 *mg* an Gewicht. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer mehrmaligen Benutzung des Absorptionsröhrchens bei unmittelbar aneinander anschließenden Bestimmungen. Nach längeren Ruhepausen ist allerdings wegen der Gefahr einer Verteilung des Quecksilbers über die gesamte Goldfüllung ein Austreiben des Quecksilbers erforderlich, wobei man es durch Erhitzen im vorderen leeren Teil des Röhrchens sammelt und durch Eintauchen in im Verhältnis 1:1 verdünnte Salpetersäure herauslöst. Nach Eintauchen in Wasser reinigt man dann mit einem Wattewickel, trocknet, schließt an die Wasserstrahlpumpe an, erhitzt zur Vermeidung von Goldverlusten zunächst ohne anzusaugen zur Rotglut und saugt nach Entfernen der Flamme sofort an, wodurch letzte Reste Quecksilber entfernt werden.

Die Verbrennung stickstoffhaltiger Quecksilberverbindungen wird unter Verwendung der hierfür beschriebenen Rohrfüllung und unter Ersatz des Sauerstoffs durch Kohlendioxyd in entsprechender Weise ausgeführt. Auch hierbei brennt das Porzellanschiffchen wieder vollkommen weiß, und daher ist ebenfalls eine Berücksichtigung unverbrennbarer Rückstände möglich. Edith Kroupa.

## III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

**R. Fresenius. O. Fuchs. P. Kainrath.**

**Literatur.** W. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie. Vierte, verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 539 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geb. RM. 14.50.

Welcher Beliebtheit sich der „Langenbeck" erfreut, geht am besten daraus hervor, daß auch in diesem Jahr eine neue Auflage erschienen ist[1]). Die Zeitverhältnisse bedingen es, daß größere Änderungen im Text nicht haben vorgenommen werden können. Die notwendigen Ergänzungen werden deshalb diesmal in einem besonderen kurzen Anhang gebracht. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Buch nicht mehr, es genügt der Hinweis, daß die neue Auflage vorliegt.

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Vierte Auflage, 1. Band. XII, 658 Seiten mit 26 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges., Leipzig 1943. Preis geb. RM 21,80.

Gegenüber der vorigen Auflage[2]) dieses Standardwerkes weist die vierte Auflage keine erheblichen Änderungen auf. Bei genauem Vergleichen findet man, daß die in den Jahren 1940 und 1941 erschienenen Arbeiten Berücksichtigung gefunden haben, auch die meisten ausländischen Veröffentlichungen. Eine weitergehende Umarbeitung hat nur das Kapitel erfahren, das Verbindungen mit abnormer Wertigkeit der Elemente behandelt, und zwar der Teil, der den freien Radikalen gewidmet ist. Hier hat nunmehr auch ein Abschnitt über Merichinone Aufnahme gefunden. Es ist sehr zu begrüßen, daß auch die vierte Auflage des zweiten Bandes, die im Manuskript bereits vorliegt, bald erscheinen soll. R. Fresenius.

### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

**Über die colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Blausäure** berichtet R. I. Nicholson[3]). Hiernach wird eine alkalische Lösung von Kresolphthalin durch Kupfersalzlösung nur in Gegenwart von Cyan-Ion zu rot gefärbtem Kresolphthalein oxydiert. Um die entstandene Färbung längere Zeit beständig zu erhalten, ist noch ein Zusatz von Natriumsulfit und Triäthanolaminchlorhydrat erforderlich.

Colorimetriert wird die durch Blausäure bewirkte Rotfärbung gegen Kresolrotlösungen unter Zuhilfenahme einer Eichkurve.

Einzelheiten, insbesondere über die Darstellung der erforderlichen Reagenzien, ersieht man aus der Originalarbeit. O. Fuchs.

**Die Viscosität von Anilin zwischen 20 und 100°** hat L. A. Steiner[4]) genau gemessen. Die Genauigkeit der Messung war die gleiche wie bei

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 443 (1938/39); **121**, 371 (1941); **124**, 129 (1942). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **122**, 139 (1941). — [3]) Analyst **66**, 189 (1941). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 582 (1938).

Wasser von 20°, d. h. 0,20—0,30%. Da reines Anilin leicht erhältlich ist, erlaubt seine Verwendung eine bequeme Eichung von Viscosimetern. Es hat vor Wasser den Vorteil der etwa viermal höheren Viscosität und der Anwendbarkeit bei höheren Temperaturen, vor Ölen den des geringeren Preises und der Unveränderlichkeit, da diese im Verlauf eines Jahres ihre Viscosität um 0,2—1% verändern. Zur Messung wurde ein Steinersches Fallkörper-Viscosimeter (Type MLD) verwendet. Das Anilin wurde im Vakuum destilliert, was jedoch ohne Einfluß auf die Werte war. Die Temperatur wurde auf 0,01° bestimmt; das entspricht einer Änderung der Viscosität um 0,04%. Die Genauigkeit der Zeitmessung mit drei Stoppuhren betrug 0,1 Sek. Zeigten die Stoppuhren eine Abweichung von mehr als 0,5%, so wurde die Ablesung verworfen. Auf die Ergebnisse wurde die Fehlerrechnung angewendet. Als mittlerer Wert ergaben sich 4,400 Centipoise. Dieser Wert diente zur Eichung zweier Steiner-Viscosimeter (Type MRJ), mit denen dann die Messungen zwischen 20 und 100° ausgeführt wurden.

Der Verfasser bespricht noch die Ergebnisse anderer Autoren, die zum Teil andere Werte erhalten haben. P. Kainrath.

**Sulfanilamid.** Im Bestreben, für toxikologische Zwecke einen mikroskopischen Nachweis für Sulfanilamid zu finden, hat J. V. Scudi[1]) einige bekannte Reaktionen dieses Stoffes für die mikroskopische Untersuchung umgearbeitet. Mit Formaldehyd entsteht ein Kondensationsprodukt, wenn man auf einem Objektträger 1 Tropfen einer 0,1%igen Sulfanilamidlösung, 1 Tropfen 40%iges Formalin und 1 Tropfen einer 10%igen Natriumcarbonatlösung mischt. Dann dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne und befreit den Rückstand von allen wasserlöslichen Teilen. Das Produkt schmilzt bei 235—240° unter Zersetzung; die Erfassungsgrenze beträgt 12 $\gamma$.

1-Amino-2,6-dijodbenzol-4-sulfonamid wird erhalten, wenn man 1 Tropfen einer 0,05—0,1%igen Sulfanilamidlösung mit 1 Tropfen Chlorjod zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen Wasser befeuchtet und dann mit einem weiteren Tropfen heißen Wassers verrührt. Durch Trocknen auf Filtrierpapier erhält man alkalilösliche, aber in Wasser und Säure unlösliche Nadeln (Schmelzpunkt 265° unter Zersetzung). Sind die Krystalle gefärbt, so wiederholt man die Reinigung; krystallisieren sie schlecht, so kann man nach Zusatz von etwas Alkohol neuerlich abdampfen. Die erforderliche Chlorjodlösung wird erhalten, wenn man langsam unter Rühren 6,6 *g* Natriumjodat zu einer Lösung von 11 *g* Kaliumjodid in 85 *ccm* 6 n-Natronlauge gibt und dann Salzsäure zusetzt.

Wird 1 Tropfen einer Sulfanilamidlösung mit etwas konz. Salzsäure abgedampft und dann ein kleiner Tropfen einer gesättigten, wäßrigen Pikrinsäurelösung zugesetzt, so entsteht das Pikrat vom Schmelzpunkt 179—180° in Form langer gelber Nadeln. Die Erfassungsgrenze beträgt 12 $\gamma$. Ein Quecksilbersalz entsteht in durchscheinenden Flocken beim Zusammenbringen je eines Tropfens Sulfanilamid-, QuecksilberII-nitrat- und

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 346 (1938).

10%iger Soda-Lösung. Die QuecksilberII-nitratlösung muß so viel freie Salpetersäure enthalten, daß beim Verdünnen keine Trübung entsteht. Diese Probe wird am besten auf einem dunklen Grund ausgeführt.

Aus einem Kryställchen Sulfanilamid und 1 Tropfen Acetanhydrid entsteht das Monoacetylprodukt, das, mit Äther gewaschen, bei 214° schmilzt. Mit 2 Tropfen Anhydrid bildet sich nach dem Kochen über einer Mikroflamme Diacetylsulfanilamid (Schmelzpunkt 240—242° unter Zersetzung). In größerer Menge wird es erhalten, wenn man Sulfanilamid mit einem Überschuß Acetanhydrid 10 Min. kocht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 244° unter Zersetzung.

Zum Mikronachweis eignet sich die Darstellung des Silbersalzes nicht. Makroskopisch wird dieses aus 0,40 *g* Sulfanilamid und der äquivalenten Menge Silbernitrat in 120 *ccm* Wasser nach Zusatz von 2 Tropfen konz. Ammoniak als weißer Niederschlag erhalten. Man kocht auf und filtriert. Nach dem Erkalten scheiden sich 0,28 *g* weiße Nadeln ab.

P. Kainrath.

---

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**R. Fresenius. Hanna Schmidt.**

**Literatur.** G. Lunde, Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln. Zweite Auflage, bearbeitet von Lars Erlandsen. VIII, 277 Seiten mit 38 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1943. Preis geb. RM 20.—.

Auf das Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches ist an dieser Stelle[1]) nachdrücklich hingewiesen worden. Leider ist der Verfasser, Gulbrand Lunde, im Oktober vorigen Jahres einem tragischen Unglücksfall zum Opfer gefallen. Die Bearbeitung einer Neuauflage seines Buches hätte er aber auch dann nicht durchführen können, wenn ihn ein gnädiges Geschick bewahrt hätte, da seine politische Tätigkeit — er war zuletzt norwegischer Minister für Kultur und Volksaufklärung — ihn ganz in Anspruch nahm. Mit der Bearbeitung der zweiten Auflage hatte er deshalb schon lange vor seinem Tode den Chefchemiker der A/S Lilleborg Fabriker in Oslo, Lars Erlandsen, betraut, der die Herausgabe in seinem Sinne besorgt hat. In der neuen Auflage sind die inzwischen erzielten Forschungsergebnisse berücksichtigt und infolgedessen mehrere Kapitel umgearbeitet und erweitert worden. Um den Umfang des Buches nicht über Gebühr anschwellen zu lassen, ist der erste Teil, der die Herstellung von Konserven behandelt hat, in Wegfall gekommen.

Bei der Bedeutung der Vitamine für die menschliche Ernährung wird auch die neue Auflage des Lundeschen Buches die verdiente Beachtung finden. R. Fresenius.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 119, 434 (1940).

**Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten.** Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Kondensmilch mittels Xylols, nach dem Teichert-Verfahren und der refraktiometrischen Methode hat W. Simarew[1]) nachgeprüft und ist zu brauchbaren Ergebnissen in allen drei Fällen gekommen. Den Lactosegehalt berücksichtigt der Verfasser durch einen Korrekturwert, der bei den ersten beiden Verfahren 0,05%, bei letzterem 0,075% beträgt. Den Lactosegehalt erhält der Verfasser durch Umrechnung aus dem Lactosegehalt des Rohstoffs.

Eine Halbmikro-Kjehldahlmethode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Milch geben S. G. Menefee und O. R. Overman[2]) an. Die Verfasser beschreiben eine Destillationsvorrichtung (Abb. im Original). Sie verwenden Quecksilberoxyd als Katalysator, als Vorlage Borsäurelösung und Methylenblau + Methylrot als Indikator.

Eine einfache Methode zur Caseinbestimmung in Kuhmilch gibt A. Gorbatschewa[3]) an. 5 *ccm* Milch werden mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* gebracht und mit 0,2—0,25 *ccm* 10%iger Essigsäure versetzt. Die Essigsäuremenge muß genau ausprobiert sein, da sonst beim Filtrieren nach 3—5 Min. langem Stehen das Filtrat nicht klar ist. Der Filterrückstand wird 3mal mit je 3—4 *ccm* destilliertem Wasser gewaschen, anteilweise mit 20 *ccm* einer 5%igen Natriumsalicylatlösung von 60—70° gelöst, im Wasserbad etwa 5 Min. auf 75—80° erwärmt und nach dem Abkühlen mit 0,02 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Mit 0,1 n-Natronlauge ist die Titration weniger genau. Die erhaltenen Werte liegen um 0,01—0,1% höher als die nach Kjehldahl bestimmten. Das Salicylat kann aus dem Filtrat nach Versetzen mit 10%iger Essigsäure, Filtrieren und Eindampfen durch Ausfällung mit 10%iger Salzsäure wiedergewonnen werden.

Nach H. Chr. Jørgensen[4]) beträgt der Lactosegehalt in normaler Milch im Mittel aus 48 Bestimmungen 4,969 [nach der Titrationsmethode nach H. Gohr[5])] bzw. 4,943 *g* Lactosehydrat in 100 *g* Milch [(nach der polarimetrischen Methode nach A. Scheibe[6])].

Die Indigocarminreaktion als Probe auf Chlorate und Hypochlorite nimmt I. V. Hunt[7]) in je 1 *ccm* der zu untersuchenden Milch vor. Er gibt nacheinander 0,5 *ccm* Sulfitlösung (20 *g* Natriumsulfit in 100 *ccm* destilliertem Wasser), 0,8 *ccm* 3 n-Salzsäure und 0,04 *ccm* 0,02%ige Indigocarminlösung unter Umschütteln zu und ermittelt mit der Stoppuhr die Entfärbungszeiten, die bei normaler Milch mindestens $1\frac{1}{2}$ Stdn. betragen sollen und die durch die betreffenden Oxydationsmittel abgekürzt werden.

Verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Phenol,

---

[1]) Milch- u. Butter-Ind. (russ.) **6**, Nr. 2, 14 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1989 (1939). — [2]) Journ. Dairy Sci. **23**, 1177 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2056 (1941). — [3]) Milch-Ind. (russ.) **7**, Nr. 6, 10 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1239 (1941). — [4]) Kong. Veterinaer-Landbohojskole Aarskr. 1939, S. 133; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4131 (1939). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **83**, 71 (1931). — [6]) Diese Ztschrft. **40**, 1 (1901). — [7]) Analyst **64**, 653 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 478 (1940).

Kresol, Naphthalin und Formalin in Milch hat A. Konoplew[1]) miteinander verglichen. Für Phenol und Kresol bzw. Formaldehyd werden die Verfahren nach F. Hinden[2]) bzw. nach H. Fincke[3]) besonders empfohlen. Für die Naphthalinbestimmung wird das Verfahren nach F. Penzoldt nur für Verdünnungen von höchstens 1:25000 als brauchbar bezeichnet.

Für Untersuchungen über die Feststellung von Milcheiter hält C. Ehrlich[4]) die Anmelkprobe und die Probe nach R. Trommsdorff[5]) für den einfachsten Nachweis eiterhaltiger Milch. Da diese Methode jedoch bei Verkehrsproben nicht in Frage kommt, muß in diesem Fall die mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes vorgenommen werden. „Mikroskopisch nachweisbaren Eiter" darf man jedoch nach Ansicht des Verfassers nur dann angeben, wenn man neben erhöhtem Zellgehalt (über 60 Leukocyten im Gesichtsfeld) zugleich Galtstreptokokken findet.

Die Reduktaseprobe von L. T. Wilson zur Bestimmung bakterieller Verunreinigung von Rohmilch hat sich nach M. Asdrubali[6]) bei der Untersuchung von 120 Milchproben besser bewährt als das Verfahren von R. S. Breed[7]).

S. Hadwen und R. Gwatkin[8]) ziehen dem Breedschen Verfahren die Sedimentzahlen beim Nachweis von anormaler Kuhmilch vor. Normale Milch soll nach den Angaben der Verfasser weder Kleinwesen noch polymorphnucleare Leukocyten enthalten. Polymorphnucleare Leukocyten sind häufig bei Staphylokokkenmastitis. Bei Bacterium coli und Corynebacterium pyogenes lassen sich ausgedehnte Änderungen in den Leukocyten erkennen. Bei Streptokokkenmastitis sind die mononuclearen Leukocyten häufiger, während die polymorphnuclearen Leukocyten seltener, und zwar in losen, unregelmäßigen Klumpen auftreten. Rote Blutkörperchen können in Milch ohne Anzeichen von Infektionen auftreten.

Nach F. K. Neave[9]) läßt sich die Versuchsdauer der Phosphataseprobe von H. D. Kay und W. R. Graham[10]) dadurch verkürzen, daß man durch Verwendung von Natriumhexametaphosphat die Endfiltration umgeht. Der Verfasser gibt Vorsichtsmaßnahmen für die Ausführung der Methode an; u. a. soll unmittelbares Sonnenlicht vermieden werden, während man mit Folins Reagens arbeitet. Ein $p_H$-Wert zwischen 6,5 bis 6.9 und die Anwesenheit von Bakterien beeinflussen die Brauchbarkeit der Probe nicht.

---

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **7**, 127 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4125 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 451 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **25**, 389 (1913). — [4]) Ztschrft. Fleisch- und Milchhyg. **49**, 274 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2483 (1939). — [5]) Münch. med. Wochenschrift **53**, 541 (1906). — [6]) Ann. Igiene **49**, 218 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3646 (1939). — [7]) Arch. Hyg. **75**, 383 (1913); vgl. diese Ztschrft. **59**, 473 (1920). — [8]) Canad. Journ. Res. **17**, 225 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 948 (1940). — [9]) Journ. Dairy Res. **10**, 475 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1589 (1940). — [10]) Journ. Dairy Res. **6**, 191 (1935).

Eine andere schnelle Phosphataseprobe finden R. Aschaffenburg und F. K. Neave[1]), indem sie nämlich die „10-Min.-Feldprobe" von H. Scharer[2]) an britische Pasteurisierungsbedingungen anpassen. Die Menge der verbleibenden Phosphatase ist nach den Angaben der Verfasser erheblichen Schwankungen unterworfen. Die pasteurisierte Milch von Mastitiskühen gibt leicht zu hohe Werte bei der Phosphataseprobe.

Über Phosphatasemethoden bei der Kontrolle von dauerpasteurisierter und stassanisierter Milch berichten A. Jepsen und P. Madelung[3]). Die Verfasser empfehlen die Methode von H. Scharer[4]), bei der sie die Bebrütung auf 3 Stdn. bzw. auf 20 Stdn. zum Nachweis kleiner Pasteurisierungsfehler verlängern. Das angewendete Phenolreagens muß feinkrystallin und rein gelb sein, bräunliche Krystalle zeigen beginnende Zersetzung an.

Auch Ch. Paley[5]) wendet bei einer Untersuchung über die Wirkung des Wachstums einiger Organismen in Milch auf die Phosphataseprobe die Methode von H. Scharer[6]) neben der von F. W. Gilcreas und W. S. Davis[7]) an und empfiehlt die beiden genannten Methoden für den Laboratoriumsgebrauch. Der Verfasser stellt außerdem fest, daß weder Bakterienwachstum, noch alte, saure Milch, noch 5stündiges Bebrüten bei 37° erhöhend auf das Phosphataseenzym wirken.

H. Kreker[8]) liefert Beiträge zum Nachweis der Milcherhitzung. Der Verfasser weist nach, daß die Inaktivierung der Amylase durch die Erhitzung nicht plötzlich verläuft, sondern entsprechend einer logarithmischen Funktion. Der $p_H$-Wert ist neben Erhitzungstemperatur und -zeit dabei von Wichtigkeit. Die quantitative Bestimmung der Peroxydaseschädigung in Milch wird wie folgt vorgenommen: Das Bleiessigserum der Milch wird mit Leukomalachitgrünlösung, der Natriumacetat zur Pufferung und Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt sind, eine bestimmte Zeit bei 30° konstant gehalten. Die Leukobase wird dabei zu Malachitgrün oxydiert. Die Stärke der entstandenen Färbung mißt man nach Unterbrechung der Reaktion mit 50%iger Essigsäure im Stufenphotometer. Als Vergleich wird der Peroxydasegehalt der Rohmilch herangezogen.

Bei der Ausführung der Methylenblauprobe nach der ursprünglichen Methode und der Modifikation nach Wilson kommen A. M. Williams, May Davies und S. B. Thomas[9]) zu dem Ergebnis, daß nach der modifizierten Methode geringwertige Milchmuster etwas höhere Werte und besser beschaffene Milchproben niedrigere Werte als nach der alten Methode zeigen.

Die Durchschnittsabweichungen bei Mehrfachbestimmungen nach der modifizierten Wilson-Methode behandelten G. M. Phillips, W. M.

---

[1]) Journ. Dairy Res. **10**, 475 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1589 (1940). — [2]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. **117**, 218 (1939). — [3]) Journ. Milk Technol. **2**, 254 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3898 (1939). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **117**, 218 (1939). — [5]) Journ Milk Technol. **2**, 251 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3898 (1939). — [6]) a. a. O. — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 224 (1938/39). — [8]) RKTL.-Schriften Heft **92**, 9 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 478 1940)). — [9]) Welsh Journ. Agric. **15**, 169 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2986 (1939).

Ashton, G. D. Simons und S. B. Thomas[1]). Die Abweichungen steigen mit der Reduktionszeit; im Durchschnitt betragen sie maximal 46 Min. Die Milchqualität und der Zeitraum zwischen den Mehrfachbestimmungen spielen dabei eine Rolle.

J. Davies, B. F. Thomas und S. B. Thomas[2]) vergleichen die Resazurinprobe und die modifizierte Methylenblauprobe. Sie erhalten gute Übereinstimmung. Als ersten Anhalt zur Beurteilung ziehen sie den Verlauf der Resazurinprobe in 1 Stde. bei 37° heran. Ist die ursprüngliche blaue Farbe dann noch erhalten, so kann die untersuchte Milch als einwandfrei bezeichnet werden. Für quantitative Bestimmungen muß die Methylenblauprobe herangezogen werden.

Im Gegensatz zu diesen Verfassern nimmt L. Little[3]) als Endpunkt der Reduktion bei der Resazurinprobe Purpurrosa anstatt Weiß an. Aus der dadurch bedingten Verkürzung der Versuchszeit leitet der Verfasser eine Überlegenheit der Resazurinprobe gegenüber der Methylenblauprobe ab. Mastitis oder anormale Milch erkennt er aus einer schnellen Anfangsreduktion bei dieser Probe.

Vergleichende Versuche zur Stickstoffbestimmung nach Kjehldahl (mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Quecksilber) und nach H. ter Meulen[4]) in Milch und Butter lieferten nach H. A. Sirks[5]) gute Übereinstimmung. Die Mikro-Kjehldahl-Methode von F. Pregl[6]) lieferte mit Kupfersulfat zu niedrige Werte, dagegen mit Quecksilber befriedigende Ergebnisse. Es wird daher empfohlen, statt mit Kupfersulfat mit Quecksilber zu arbeiten.

Durch Phosphorbestimmungen in Milchfett korrigiert G. Sjöström[7]) den durch Phosphorlipoide bei der Milchfettbestimmung nach Röse-Gottlieb bedingten Fehler, der bei Vollmilch 0,71%, dagegen bei Mager- und Buttermilch 14,4% bzw. 26,3% beträgt. Das Fett wird mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verbrannt und im Verbrennungsrückstand der Phosphorgehalt colorimetrisch bestimmt. Der Phosphorgehalt beträgt 4% des Gesamtlipoidgehaltes.

P. Jaulmes und L. Poujol[8]) bestimmen das Butterfett in Trockenmilch nach verschiedenen Methoden und kommen bei gleichem Untersuchungsmaterial zu folgenden abweichenden Werten. Kalte Extraktion mit Äther 0,2%, heiße Extraktion nach Soxhlet 0,26%, erschöpfende Extraktion, nach Zerreiben im Mörser nochmals wiederholt 4,7%, nach Regenerierung zu Milch gewichtsanalytisch bestimmt 5,78%, nach der Methode von M. A. Adams 9%, nach der Gerberschen Methode 12,2% und nach der Methode von M. Weibull[9]) 13,2%.

[1]) Welsh Journ. Agric. **15**, 172 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2987 (1939). — [2]) Welsh Journ. Agric. **15**, 181 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2987 (1939). — [3]) Journ. Milk Technol. **3**, 274 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1239 (1941). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **67**, 415 (1925/26). — [5]) Versl. Landb. Onderzoek. **45**, 47 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2483 (1939). — [6]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 105 (1935). — [7]) Svensk kem. Tidskr. **52**, 310 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2056 (1941). — [8]) Bull. Pharm. Sud-Est **43**, 173 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1990 (1939). — [9]) Chem. Ztg. **21**, 333, 335 (1897).

Zur Schnellbestimmung des Peroxydwertes des Fettes aus Milchpulver schlägt J. A. B. Smith[1]) vor, das Fett mit Eisessig und Chloroform auszuziehen und wie üblich zu titrieren.

Hanna Schmidt.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**P. Kainrath. O. Fuchs.**

**Studien über die Schmelzpunkte von binären und ternären Gemischen von Handelswachsen** haben J. R. Koch, G. J. Hable und L. Wrangell[2]) angestellt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Wachsen kann nach zwei Methoden erfolgen: Entweder man bestimmt den Punkt, an dem die trübe Schmelze klar wird, oder aber man stellt fest, bei welcher Temperatur ein mit dem Wachs auf einen Träger aufgeklebtes Gewicht sich loslöst. In jedem Fall ist es notwendig, zu Vergleichszwecken immer unter genau denselben Bedingungen zu arbeiten, da sonst die Werte stark auseinanderliegen. Die Verfasser arbeiten nach der letzteren Methode.

Der Apparat besteht aus einer $12 \times 3$ *cm* großen Messingplatte, die an zwei Fäden in der Mitte eines mit 1700 *ccm* Wasser beschickten 2 *l*-Becherglases aufgehängt ist. Auf diese Platte werden mit den zu untersuchenden Wachsen bis zu 12 Aluminiumplätzchen angeklebt. Diese Plätzchen stellen Zylinder von 5 *mm* Durchmesser und 6 *mm* Länge dar und sind auf einer Seite, um das Ablösen zu erleichtern, etwas konvex. Die Messingplatte trägt über den aufgeklebten Plätzchen Nummern von 1—12.

Um eine Bestimmungsreihe durchzuführen, bringt man die Wachsproben in die Vertiefungen einer Tüpfelplatte, die auf einem Wasserbad erwärmt wird. Die Messingplatte mit den Plätzchen erwärmt man auf einem zweiten Wasserbad. Wenn die Proben geschmolzen sind, bringt man die vorgewärmten Plätzchen mit der konvexen Seite in die mit dem flüssigen Wachs gefüllten Vertiefungen der Tüpfelplatte und legt die Messingplatte auf einen 7,5 *cm* über der Tüpfelplatte angebrachten Ring. Die Plätzchen werden mit einer Pinzette rasch auf die entsprechende Stelle der Messingplatte gedrückt. Nach einigen Minuten ist das Wachs erstarrt, so daß man die Platte in das Becherglas hängen kann. Die Temperaturen, bei denen sich die einzelnen Plätzchen von der Platte lösen, werden mit einem hinter der Platte eintauchenden genauen Thermometer gemessen.

Die Verfasser haben nach dieser Methode die Schmelzpunkte von Handelswachsen sowie ihrer binären und ternären Gemische festgestellt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt graphisch. In einem gleichseitigen Dreieck bedeuten die Eckpunkte je 100% des bezeichneten Wachses. Die Prozentgehalte aller möglichen binären Gemische liegen also auf den Seiten. In Diagramme, die über jeder Seite liegen, zeichnet man die Schmelzpunktskurven der entsprechenden binären Gemische ein.

Verbindet man in dem mittleren Dreieck die auf den Seiten markierten Punkte, bei denen die binären Gemische gleichen Schmelzpunkt

[1]) Journ. Dairy Res. **10**, 294 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2724 (1939). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 166 (1938).

besitzen, durch eine Gerade, so erhält man die Zusammensetzung aller ternären Gemische, die bei der gleichen Temperatur schmelzen, als Punkte dieser Geraden. In den geprüften Fällen wurde diese Regel ausnahmslos bestätigt.

Aus den Untersuchungen ergibt sich weiter, daß die Wachse, wie ja zu erwarten war, echte Gemische und keine Verbindungen geben. Von Bedeutung für die Praxis scheint die Feststellung, daß ein Zusatz geringer Mengen Carnaubawachs den Schmelzpunkt eines Gemisches beträchtlich erhöht. Eine einigermaßen vergleichbare Wirksamkeit zeigt nur noch chinesisches Insektenwachs. P. Kainrath.

**Die Analyse von Hydroperoxyden in den Nebenprodukten der SK.-Fabrikation** wurde nach Je. Rosstowzewa[1]) durch das Freiwerden von Jod in essigsaurem Medium oder mit Indigosulfosäure durchgeführt. Die Probe wird dazu 1—3 Stdn. mit wenig 0,2 n-Indigosulfosäure geschüttelt. Bleibt die blaue Farbe bestehen, so ist noch auf Jodausscheidung aus Jodwasserstoffsäure oder Kalium-Cadmiumjodid-Lösung zu prüfen, da anwesende Aldehyde oft schneller als Indigosulfosäure oxydiert werden. Zur quantitativen Bestimmung schüttelt man einige Stunden mit überschüssiger Indigosulfosäure, treibt organische Begleitstoffe mit Wasserdampf ab und titriert mit Kaliumpermanganatlösung zurück. Bei Anwesenheit von Acetylhydroperoxyd dauert die Reaktion etwa 2—3 Stdn. Die erforderliche 0,02 n-Indigosulfosäure erhält man durch dreistündiges Rühren von 1,3 *g* fein verteiltem Indigo mit 30 *ccm* konz. Schwefelsäure bei 50°. Man gießt in 500 *ccm* Wasser, filtriert nach 24 Stdn. in einen der 1000 *ccm*-Meßkolben und wäscht mit heißem Wasser nach. 50 *ccm* der aufgefüllten Lösung verdünnt man auf 600—700 *ccm* und titriert mit 0,02 n-Kaliumpermanganatlösung. P. Kainrath.

**Die Bestimmung von Kali und Natron in feuerfestem Material** nach Lawrence Smith haben J. Haslam und J. Beeley[2]) modifiziert, indem sie beide Alkalioxyde unabhängig voneinander bestimmt haben. Nach dem üblichen Aufschluß des Silicates mit $CaCO_3$ und $NH_4Cl$ wird der erkaltete Schmelzkuchen ausgelaugt, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Essigsäure vorsichtig angesäuert und gewogen. In einem aliquoten Teil dieser Flüssigkeit bestimmt man das Kali und in einem zweiten das Natron.

Zur Kalibestimmung wird das essigsaure Filtrat auf etwa 25 *ccm* eingedampft, abgekühlt und mit Natriumkobaltlll-nitrit-Reagens im Überschuß versetzt. Der hierdurch erzeugte Niederschlag von $K_2NaCo(NO_2)_6$ wird nach 4—5 Stdn. in einen mit Asbest beschickten Goochtiegel filtriert, mit 10%iger Essigsäure bis zur Farblosigkeit und schließlich mit 95%igem Alkohol ausgewaschen. Dann trocknet man 2 Stdn. bei 110° und wägt, falls die Kalimengen sehr gering sind (bis zu 12 *mg*). Die Umrechnungsfaktoren auf $K_2O$ oder auf K sind 0,2137 bzw. 0,1793.

Falls größere Kalimengen vorliegen, wird der Niederschlag von $K_2NaCo(NO_2)_6$ zweckmäßig in einen Goochtiegel filtriert, der mit einem

[1]) Ind. organ. Chem. (russ.) **2**, 166 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1575 (1937). — [2]) Analyst **66**, 185 (1941).

Papierfilter ausgelegt ist und etwas Papierbrei enthält. Nach dem Auswaschen mit verdünnter $Na_3Co(NO_2)_6$-Lösung wird der Niederschlag in einem Becherglas mit Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst. Dann filtriert man die Lösung ab, wäscht den Rückstand heiß aus und dampft das Filtrat zur Entfernung der salpetrigen Säure zur Trockne. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in wenig Wasser dampft man die Lösung mit 2—3 *ccm* 20%iger Überchlorsäure ein und erhitzt sie schließlich auf dem Sandbad bis zur Entwicklung weißen Rauches. Dann läßt man den Rückstand abkühlen, nimmt ihn in wenig Wasser auf und raucht ihn wieder mit 2—3 *ccm* Überschlorsäure ab. Nun nimmt man den Rückstand nach völligem Erkalten mit 25 *ccm* 98%igem Alkohol auf, filtriert das Kaliumperchlorat nach einigen Stunden in einen mit Asbest beschickten Goochtiegel, wäscht es mit Alkohol aus, der an $KClO_4$ gesättigt ist, und trocknet es bei 100°.

Zur Bestimmung von Natron dampft man einen weiteren aliquoten Teil der oben gewogenen essigsauren Lösung zunächst zur Trockne, löst den Rückstand in 2—3 *ccm* Wasser und fügt einen Tropfen Essigsäure zu. Nach Zugabe von Zinkuranylacetatlösung versetzt man die gesamte Flüssigkeit mit dem 10fachen Volumen an Wasser, das zum Aufnehmen des Eindampfrückstandes erforderlich war. Den entstandenen Niederschlag von Natriumzinkuranylacetat filtriert man nach 1 Stde. in einen Goochtiegel, wäscht ihn zunächst 5mal mit Zinkuranylacetatlösung und dann 5mal mit 95%igem Alkohol aus, der mit Natriumzinkuranylacetat gesättigt ist. Danach gibt man Äther aufs Filter, läßt ihn ablaufen und saugt noch 5 Min. Luft durchs Filter zur Entfernung der Ätherdämpfe. Schließlich stellt man den Tiegel 1 Stde. in den Waagekasten und wägt den Inhalt als $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 . 6\,H_2O$.

Liegt sehr viel Kalium neben wenig Natrium vor, so ist der Niederschlag von Natriumzinkuranylacetat fast stets mit dem ersteren verunreinigt. Zur Bestimmung sehr geringer Spuren an Natriumchlorid im Kaliumchlorid empfehlen die Verfasser, aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes das Kalium mit einer heißen Lösung von 2 *g* Ammoniumperchlorat in 4 *ccm* Wasser unter Zusatz von 25 *ccm* 95%igem Alkohol auszufällen. Nach dem Filtrieren dampft man die Lösung ein, löst den Rückstand in 3 *ccm* Wasser und fällt das Natrium mit 35 *ccm* Zinkuranylacetatlösung aus. Mit dem Niederschlag verfährt man wie oben angegeben.

Die Bestimmung sehr geringer Natriummengen im Kaliumsulfat ist noch schwieriger durchzuführen, da bekanntlich mit dem Kaliumperchlorat stets Natriumsulfat ausfällt. Zur Entfernung der Sulfat-Ionen löst man 1 *g* Kaliumsalz in 50 *ccm* Wasser, erhitzt die Lösung nach Zugabe von 2 Tropfen konz. Salzsäure und fällt die Sulfat-Ionen mit 13 *ccm* einer Bariumchloridlösung aus, die im Liter 122,2 *g* $BaCl_2 . 2\,H_2O$ enthält. Dann fügt man 10 *ccm* ammoniakalische Ammoniumcarbonatlösung zu und filtriert den aus $BaSO_4$ und $BaCO_3$ bestehenden Niederschlag ab. Das Filtrat dampft man ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, fällt das Kalium wie oben mit Ammoniumperchlorat und Alkohol aus und bestimmt im Filtrat schließlich das Natrium als $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 . 6\,H_2O$. O. Fuchs.